

Hidrogenación de aldehídos del Bio-oil: Aplicación de Nanohíbridos en “Catálisis por Transferencia de Fase”

Autor:

Luis Fernando Moreno Gonzalez

Directores:

María Teresa Jimaré Benito
Dr. Carlos Jesús Royo Pascual

Titulación:

Ingeniería Técnica Industrial (Especialidad Química Industrial)

21/09/2015



**Escuela Politécnica
Superior - Huesca**
Universidad Zaragoza



Universidad Zaragoza

Índice Detallado

Nomenclatura	5
Resumen	7
1. Introducción	9
1.1. Fuentes de Energía	9
1.1.A Bio-energía	10
1.2. Bio-refinerías	11
1.2.A Bio-refinería lignocelulósica	12
1.3. Catálisis por transferencia de fase	12
1.3.A Transferencia de masa entre fases	13
1.4. Emulsiones	16
1.4.A Surfactantes	18
1.5. Reacción Catalítica en emulsiones	19
1.5.A Catalizadores nanohíbridos tipo Me/NTC/SiO ₂	21
2. Métodos Experimentales	23
2.1. Técnicas de Caracterización	23
2.1.A Espectroscopia UV-Vis	23
2.1.B Microscopio Óptico	24
2.1.C Cromatografía de gases (GC)	25
2.1.D Equipo de Ultrasonidos	26
2.2. Sistemas de reacción	27
2.2.A Reactor a presión	27
2.2.B Reactor de Lecho Fijo	28
2.3. Procedimientos Experimentales	31
2.3.A Formación de emulsiones	31
2.3.B Experimentos de transferencia de masa	32
2.3.C Síntesis de catalizadores	34
2.3.D Estudio de Reacción HDO en reactor Parr	35
3. Discusión de resultados	39
3.1. Formación de Emulsión	39
3.1.A Fase Orgánica	40
3.1.B Fase acuosa	41
3.1.C Influencia del equipo de ultrasonidos	42
3.1.D Influencia del tiempo y de la potencia de sonicación	44

3.1.E Efecto de la cantidad de estabilizante	46
3.1.F Proporción relativa agua-aceite	51
3.2. Transferencia de Materia	53
3.2.A Estabilidad del GTA	53
3.2.B Difusión	55
3.2.C Convección	66
3.2.D Efecto de la concentración de soluto	69
3.3. Test catalítico	71
3.3.A Reacción	71
 4. Conclusiones	 75
4.1. Formación de emulsiones	75
4.2. Transferencia de materia	76
4.2.A Difusión	76
4.2.B Convección	77
4.3. Test catalítico	77
 5. Anexos	 79
5.1. Propiedades de sustancias químicas	79
5.1.A Aerosil R 972	79
5.1.B Decalina	80
5.1.C Glutaraldehido	81

Bibliografía 83

Nomenclatura

β_i	Parámetro de transferencia de masa que representa $K_i \cdot C_A^{wf_i^*}$
λ	Longitud de onda
μ	Potencial químico de una gota
μ^0	Potencial químico de referencia de las gotas
γ	Tensión interfacial
γ_f	Parámetro de forma de la distribución estadística
$\% \left(C_{GTA}^{wf^*} \right)_{dif,1}$	Porcentaje de GTA difundido con cinética de orden 1 para la etapa i de la difusión
$\%_{disp,e}$	Cantidad de fase dispersa respecto del volumen de emulsión (Ec. 1.6)
$\%_{disp,t}$	Cantidad de fase dispersa respecto de la máxima posible
$\%Perdida_i$	Porcentaje de pérdida de masa debida a la etapa “ i ”
a	Área interfacial
C_A^{wd}	Concentración del compuesto “A” en la fase acuosa dispersa
$C_A^{wd^*}$	Límite de saturación de “A” en la fase acuosa dispersa
C_A^{wb}	Concentración del compuesto “A” en la fase acuosa libre
$C_{GTA}^{wb_1^*}$	Concentración máxima alcanzable en la fase libre si sólo hubiera efecto de gradiente de concentración entre las dos fases
$C_{GTA}^{wb_2^*}$	Concentración máxima en la fase libre debida al efecto de la presión de Laplace entre gotas y la fase libre
CNT	Nanotubos de carbono
d_{av}	Diámetro promedio de las gotas de la emulsión
d_i	Diámetro de cada gota de la emulsión
d_{32}	Diámetro de Sauter de las gotas de la emulsión (Ec. 1.3)
d_{43}	Diámetro de De Brouckere de las gotas de la emulsión (Ec. 1.4)
DHN	Decalina
GTA	Glutaraldehído
h_e	Altura de la emulsión en el vial
h_w	Altura de la fase de agua libre tras estabilizar la emulsión
HDO	Hidroxideoxigenación
K_1	Coefficiente de transferencia volumétrico de masa si sólo hubiera efecto de gradiente de concentración entre las dos fases
K_2	Coefficiente de transferencia volumétrico de masa si sólo hubiera efecto de la presión de Laplace entre gotas y la fase libre
K_L	Coefficiente global volumétrico de transferencia de masa
k_L^{wd}	Coefficiente de transferencia de masa desde la fase dispersa
k_i	Coefficiente cinético de la etapa “ i ”

Nomenclatura

K'_i	Constante de transferencia de materia de la etapa "i"
K_i	Constante global de transferencia de materia de la etapa "i"
K_A^w	Constante global volumétrica de transferencia de masa del compuesto "A"
K_i^w	Constante global volumétrica de transferencia de masa de la etapa "i"
n	Orden de reacción en la ecuación cinética
n_i	Número de gotas con diámetro " d_i "
o/w	Emulsión tipo aceite en agua
PTC	Catálisis por Transferencia de Fase
Q_s	Cantidad de surfactante (g/L)
r	Radio de las gotas de la fase dispersa ($\frac{d}{2}$)
R^2	Coefficiente de determinación múltiple ($R^2 = SSR/SST$)
SSE	Suma de cuadrados de residuos o error (error sum of squares)
SSR	Suma de cuadrados debida a la regresión (Regresion sum of squares)
SST	Suma de cuadrados del total ($SST = SSR + SSE$)
t	Tiempo (normalmente en minutos)
$t_{R,US}$	Tiempo de residencia del equipo de ultrasonidos
U	Uniformidad o polidispersión
US	Ultrasonidos
V_{cont}	Volumen de fase continua
$V_{con,l}$	Volumen libre de la fase que constituye la fase continua
V_{disp}	Volumen de fase dispersa
$V_{disp,l}$	Volumen libre de la fase que constituye la fase dispersa
V_{em}	Volumen de emulsión (fase dispersa más fase continua)
V_m	Volumen molar de la fase móvil
V_T	Volumen total de la mezcla
w/o	Emulsión tipo agua en aceite
X	Fracción molar de la fase móvil

Resumen y Objetivos

El proyecto de fin de carrera se enmarca en el proyecto de investigación de *“Aplicaciones de Nanohíbridos en Catálisis por Transferencia de Fase (PTC)”* del grupo de Catálisis, Separaciones Moleculares e Ingeniería de Reactores (CREG) del Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

El “bio-oil” obtenido de la pirólisis de biomasa está formado mayoritariamente por brea (o alquitranes), aceite biodegradable y agua. Este líquido se distribuye en dos fases, una fase acuosa, en la que se encuentra una gran variedad de compuestos orgánicos oxigenados, y una fase no acuosa formada por compuestos orgánicos insolubles en agua.

La baja estabilidad química del “bio-oil”, debida la alta reactividad que le confieren los grupos funcionales oxigenados de la mezcla, así como su densidad, hace que éste sea de peor calidad que los combustibles fósiles, además de tener un menor poder calorífico.

Uno de los métodos más importantes de refinado del “bio-oil” para mejorar su calidad, es el proceso de hidrodeoxigenación (HDO), el cual disminuye la relación O/C dando lugar a un combustible y/o más productos químicos de mayor valor añadido.

La HDO de “bio-oil” consiste en el tratamiento de aceites de pirólisis a temperaturas moderadas, utilizando hidrógeno a alta presión (50-100 bar) en presencia de catalizadores heterogéneos. Las reacciones ocurren en un medio formado por las dos fases inmiscibles del “bio-oil” y un catalizador heterogéneo (sólido), por lo que los procesos de la bio-refinería se pueden incluir dentro de la “catálisis por transferencia de fase” (PTC, “Phase-transfer Catalysis”).

Para facilitar la transferencia de materia entre ambas fases y en última instancia, mejorar el rendimiento global del proceso de refino del “bio-oil”, se debe de aumentar el área interfacial de contacto entre las fases, añadiendo surfactantes que además estabilicen la emulsión agua/orgánico.

Mediante el uso de los emulsionantes sólidos, la separación entre las fases se simplifica notablemente al formar la emulsión (una fase forma gotas contenidas en la otra fase). Los productos de reacción y reactivos no reaccionados se reparten entre las dos fases debido a que los compuestos poseen diferentes solubilidades para cada una de ellas. Por medio de filtración se puede romper la emulsión dando lugar a dos fases inmiscibles con los productos separados según su solubilidad y de este modo se reduce

el número de etapas de separación en la bio-refinería (no es necesaria la separación previa al proceso de refino).

Para investigar el proceso de hidródeoxigenación (HDO) en una emulsión estabilizada por sólidos (emulsión Pickering), se ha estudiado, en primer lugar, las variables de formación de las emulsiones Pickering (potencia del equipo de ultrasonidos, cantidad de sólido, etc.).

A continuación, se han realizado los estudios de transferencia de materia entre las fases de la emulsión. Los datos obtenidos experimentalmente, se han analizado mediante modelos matemáticos que describen los procesos de transferencia de materia. Se ha visto que la transferencia de materia (en agitación) entre las fases de la emulsión es rápida.

El objetivo principal es optimizar el sistema de refino de “bio-oil” y desarrollar modelos matemáticos que describan los procesos de transferencia de materia en el sistema emulsionado.

Para conseguir el objetivo principal, se han fijado los siguientes objetivos específicos:

1.- Estudiar la influencia de las variables de emulsificación para obtener una emulsión de características reproducibles y adecuadas para la transferencia de materia y la reacción.

2.- Evaluar la influencia del surfactante, i.e. el catalizador, en la transferencia de materia de carácter difusivo y convectivo. Así mismo, se ha de analizar el efecto de la dirección de la transferencia (i.e. de la fase libre a la dispersa o viceversa) y de concentración inicial del soluto (reactivo). En definitiva se pretende determinar el coeficiente global de transferencia de materia que posteriormente se empleará en el modelado del proceso global.

3.- Desarrollar un modelo matemático riguroso, que incluya los efectos de transferencia de masa, que represente de forma satisfactoria los resultados experimentales.

1. Introducción

1.1. Fuentes de Energía

El estudio de las fuentes de energía es, desde un punto de vista económico, político y tecnológico, primordial para la sociedad. Se diferencian dos tipos de fuentes de energía: renovables (*verdes*, o *permanentes*) y no renovables (o *temporales*). Las energías no renovables son los combustibles fósiles y la energía nuclear, mientras que el resto de recursos se consideran fuentes de energía permanentes.

La mayor parte de la energía empleada actualmente en el mundo proviene de **fuentes no renovable**. Existen multitud de problemas medioambientales asociados al uso de estas energías. Se hace patente, cada vez más, un interés en desarrollar nuevas tecnologías, que permitan la incorporación de otras energías capaces de competir con el petróleo y fundamentadas en solventar los problemas derivados del uso de fuentes no renovables.

Se trata, por una parte, de obtener energías que favorezcan la reducción de emisiones a la atmósfera, y por otra, que resulten de menor costo. Estas nuevas tecnologías que pueden sustituir a los combustibles fósiles se identifican como fuentes alternativas de energía o energías alternativas.

Las **energías alternativas** son aquellas que pueden ser empleadas como sustitución a los combustibles fósiles. Desde este punto de vista, el concepto incluye no solo a las energías renovables, sino todas las alternativas posibles, incluso la energía nuclear. Actualmente, las energías verdes están cobrando importancia, frente a la energía nuclear (y sus posibles efectos derivados de la radiación) y la fósil (a causa del agravamiento del efecto invernadero y el consecuente calentamiento global, acompañado por una mayor toma de conciencia a nivel internacional con respecto a dicho problema).

Existen diversas fuentes de energía verde como la eólica, solar, geotérmica, celdas de combustibles, biomasa, hidroeléctrica y energía marina.

1.1.A Bio-energía

La **bio-energía** o energía de biomasa es un tipo de energía renovable procedente del aprovechamiento de la materia orgánica e industrial formada en algún proceso biológico o mecánico. Los recursos de biomasa son, entre otros, materia lignocelulósica, cultivos, residuos animales y biogás.

Dentro de las nuevas fuentes de energía, el uso de biomasa tiene un fuerte impacto en la investigación, ya que, no sólo se obtiene poder calórico durante el procesado, sino también hidrógeno y productos de valor añadido. Además, el empleo de biomasa ayuda a la reducción de emisiones de dióxido de carbono.

En términos energéticos la biomasa se define como la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, potencialmente utilizable como fuente de energía.

En el contexto de la energía, generalmente se definen cuatro tipos de biomasa según su composición: azucarada (remolacha, caña de azúcar, etc.), amilácea (granos de cereal, patata, etc.), oleaginosa (semillas de colza, girasol, etc.) y lignocelulósica (residuos agrícolas, madera, cultivos perennes y fracción orgánica de residuos industriales y residuos sólidos urbanos).

La biomasa lignocelulósica es un recurso abundante con la ventaja adicional de ser más renovable que los otros tipos biomasa. Como fuente de energía, los cultivos perennes aparecen como un recurso prometedor, ya que poseen alto rendimiento, bajos costes, buena adaptabilidad a tierras de mala calidad y poco impacto medioambiental (*Demirbas, 2010*).

La obtención de energía se puede lograr por medio de un tratamiento biológico o de tratamientos termoquímicos (gasificación, procesos *syngas* y pirólisis).

1.1.1.1 Pirolisis de biomasa

La pirólisis conduce a la obtención de hasta un 70-75% en masa de aceite de pirólisis (Sharma e Bakhshi, 1993; Bridgwater, 2012), también llamado “bio-oil”, el resto (~30%) está formado, a partes iguales, por gases no condensables y un residuo carbonoso denominado “bio-char” (~15% cada fracción). El “bio-char” puede ser utilizado como fertilizante. El gas se utiliza para suministrar calor al horno de pirólisis o bien para secar la biomasa previamente a su carbonización.

El “bio-oil” está formado por brea (o alquitranes), aceite biodegradable y agua (*Bridgwater, 2012*), distribuidos en dos fases, una acuosa en la que se encuentra una gran variedad de compuestos orgánicos oxigenados y otra no acuosa formada por compuestos orgánicos insolubles en agua.

Los compuestos que forman parte del bio-oil dependen de la alimentación proporcionada (biomasa) y de las condiciones del proceso de pirólisis. Existen diversos problemas en el uso del bio-oil de pirólisis debido a su composición, independientemente del tipo de biomasa empleado.

El producto principal es el agua, que constituye entre el 10 y el 40 % en peso, que no puede eliminarse (*Mortensen et al., 2011; Bridgwater, 2012*), y esta fase acuosa posee un alto contenido en oxígeno, en forma de aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, alcoholes y éteres.

Debido a los grupos oxigenados, el bio-oil posee un bajo poder calorífico, que puede ser aproximadamente la mitad del que posee el aceite proveniente de fuentes fósiles. Por otro lado, las moléculas oxigenadas de bajo peso molecular ayudan a mantener el aceite con un aspecto homogéneo, fundamentalmente los aldehídos y alcoholes, ya que actúan de estabilizantes para los compuestos de alto peso molecular (*Mortensen et al., 2011*).

El mayor problema del “bio-oil” es la inestabilidad que presenta debida a la reactividad de los grupos oxigenados, lo que dificulta su almacenamiento, ya que la viscosidad, densidad y poder calorífico se ven afectados. Debido a dichos inconvenientes, es necesaria la desoxigenación de los compuestos oxigenados y condensación de las moléculas ligeras (*Huber e Dumesic, 2006; Demirbas, 2010; Mortensen et al., 2011*).

1.2. Bio-refinerías

Una bio-refinería es una estructura que integra procesos de conversión de biomasa y equipamiento para producir combustibles, energía y productos químicos a partir de la biomasa.

El concepto de bio-refinería es análogo al de refinerías de petróleo, que producen múltiples combustibles y productos a partir del petróleo. Las bio-refinerías industriales han sido identificadas como el camino más prometedor para la creación de una nueva industria basada en la biomasa.

El objetivo de las reacciones que se llevan a cabo en la refinería de biomasa es, esencialmente, mejorar la calidad, estabilidad y poder calorífico del bio-oil de pirolisis. Como se ha mencionado anteriormente, la eliminación de grupos oxigenados y la condensación de los compuestos ligeros, son dos de las vías empleadas para alcanzar la mejora del bio-oil.

Las bio-refinerías se clasifican según el tipo de biomasa que se alimente, siendo las principales: gramíneas perennes y cultivos de almidón (ej., trigo y maíz), cultivos de azúcar (ej., remolacha y/o caña), los cultivos lignocelulósicos (ej., bosque gestionado, forestales de cultivo corto y mijo), los residuos lignocelulósicos (ej., rastrojo y paja), los cultivos oleaginosos (ej., palma y colza), la biomasa acuática (ej., algas y semillas marinas), y los residuos orgánicos (ej., residuos industriales y comerciales).

1.2.A Bio-refinería lignocelulósica

La lignina constituye el 30% del peso de la biomasa lignocelulósica y el 40% del contenido energético de la misma. Esto hace que la fracción lignina sea importante en el funcionamiento y mejora de una bio-refinería lignocelulósica. Los productos posibles obtenidos a partir de la lignina son diversos (*Ed De Jong, 2012*).

Como se ha señalado, los productos que más afectan a la inestabilidad, reactividad y densidad del bio-oil son los productos oxigenados (*Mortensen et al., 2011*). Uno de los procesos más importante de refinado del “bio-oil” para mejorar su calidad, es la hidrodeoxigenación (HDO), que disminuye la relación O/C en el “bio-oil” y da lugar a combustible y productos químicos de mayor valor añadido (fenólicos).

La HDO de “bio-oil” consiste en el tratamiento de aceites a temperaturas moderadas utilizando hidrógeno a alta presión en presencia de catalizadores heterogéneos (*Demirbas, 2010*). Otra reacción importante es la condensación, que aumenta el peso de los compuestos de bajo peso molecular.

Las reacciones ocurren en un medio formado por dos fases inmiscibles (el bio-oil incluye una fase acuosa) y un catalizador heterogéneo (sólido), por lo que los procesos de la bio-refinería se pueden incluir dentro de la “catálisis por transferencia de fase” (PTC) (*Starks, 1971; Kawahara et al., 1992; Naik e Doraiswamy, 1998; Makosza, 2000*).

1.3. Catálisis por transferencia de fase

Entre las diferentes posibilidades de llevar a cabo una reacción catalítica, una de las que más se ha desarrollado, y es más ampliamente estudiada y aplicada, es la catálisis

por transferencia de fase (PTC). Cuando la reacción transcurre en dos fases, existe una incapacidad para unir los dos reactivos, aspecto que se resuelve con la PTC.

Para facilitar la transferencia de materia entre ambas fases, y en última instancia, el rendimiento global del proceso de refinado del “bio-oil”, se aumenta el área interfacial de contacto entre fases, por ejemplo, añadiendo surfactantes que formen una emulsión estable.

1.3.A Transferencia de masa entre fases

El estudio de la transferencia de masa se realiza mediante la superposición de dos contribuciones: difusión y convección. El transporte convectivo proviene del movimiento global de la mezcla que tiene su origen en factores mecánicos o energéticos externos que ocasionan el movimiento de la mezcla; mientras que el transporte difusivo se debe al movimiento relativo de los componentes de una mezcla, con velocidades individuales diferentes en magnitud y dirección, causado por los gradientes de potencial químico y que pretende establecer un estado de equilibrio en toda la extensión del sistema (*Treybal, 1988*).

En los cálculos de transferencia de materia se define y calcula el coeficiente de transferencia de masa global, K_L , el cual agrupa todos los efectos convectivos y difusivos. De esta manera, el flujo total es proporcional a un gradiente de concentraciones e inversamente proporcional al espesor de la capa en la cual se efectúa la transferencia. El coeficiente K_L es la constante de proporcionalidad.

Para un soluto “A” que se transfiere (Figura 0.1) desde una fase acuosa libre (w_b) a la fase de agua dispersa (w_d) la ecuación de transferencia es la siguiente:

$$\frac{\partial C_A^{wd}}{\partial t} = (k_L^{wd} \cdot a)(C_A^{wd*} - C_A^{wd}) \quad \text{Ec. 1.1}$$

Donde C_A^{wd} y C_A^{wd*} son la concentración del soluto en la fase acuosa dispersa y el límite de saturación (en equilibrio) en dicha fase, k_L^{wd} es el coeficiente de transferencia de masa desde la fase dispersa y a es el área interfacial.

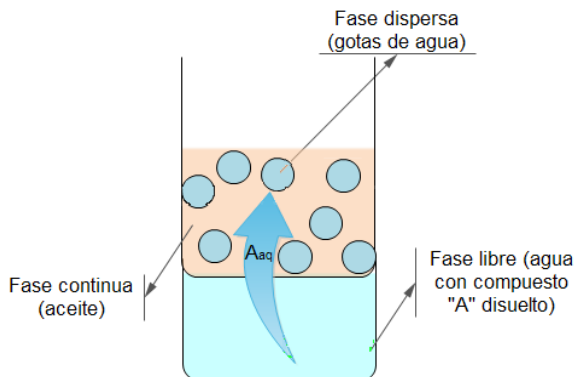


Figura 0.1.- Esquema de transferencia del soluto "A" desde fase libre hacia las gotas de la emulsión

Integrando la ecuación 1.1 se obtiene C_A (concentración del soluto "A"):

$$C_A = C_A^{wd*} (1 - e^{-K_t a \cdot t}) \quad \text{Ec. 1.2}$$

Sandilya e Kannan, 2010, determinan que la transferencia de soluto entre fases es más rápida con el aumento de la potencia del equipo de ultrasonidos y por tanto, más elevado es el coeficiente volumétrico global de transferencia de materia, y definen el "nivel de supersaturación" como el cociente entre la concentración del soluto en la fase dispersa y el límite de saturación en dicha fase.

1.1.1.2 Modelos de Transferencia de Materia

El primer modelo de transferencia de masa a través de una interfaz, y el más simple de todos corresponde al de la teoría de la película o de la capa límite (Figura 1.2), propuesto por Nerst en 1904. Este modelo supone que muy cerca de la interfaz existe una película estacionaria y que el proceso de transferencia es sólo debido a un proceso de difusión molecular que sigue la Ley de Fick.

Como la difusión molecular es un proceso mucho más lento que la difusión turbulenta, la resistencia a la transferencia de masa se localiza principalmente en la película. La suposición de flujo laminar uniforme en la región de la película, puede considerarse un gradiente lineal de concentración.

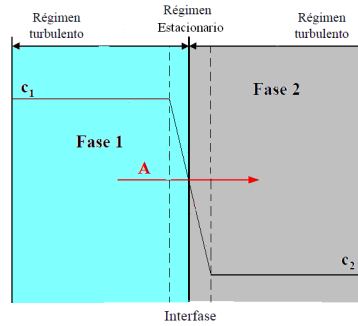


Figura 0.2.- Teoría de la capa límite

Posteriormente, en 1924, Lewis y Whitman generalizaron (y popularizaron) la idea de Nerst, proponiendo la “teoría de la doble capa” (two film theory) (Figura 0.3) que es la más usada. En este caso se supone que se desarrollan dos capas límites de concentración, una a cada lado de la interfaz. Al igual que Nerst, consideran que estos espesores no varían en el tiempo ni en el espacio.

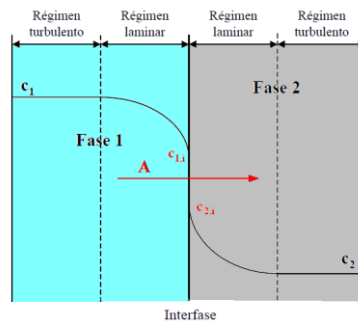


Figura 0.3.- Teoría de la Doble Capa

Aunque existen más modelos que pretenden explicar la transferencia de masa, los mencionados anteriormente son los más utilizados.

La teoría más aceptada a nivel académico es la teoría de la doble capa, que se basa en dos postulados:

- La resistencia a la transferencia reside en la existencia de dos películas muy delgadas a ambos lados de la interfase, una por cada fase.
- Las fases se encuentran en equilibrio con la interfase.

Las películas formadas a cada lado de la interfase se denominan capas límite de concentración y permiten calcular coeficientes de transferencia asociados a cada una de las fases. Una vez alcanzado el régimen estacionario, el caudal de componente “A” que abandona la fase “1” ha de ser igual al que recibe la fase “2” (Figura 0.4)

Asimismo, se considera que en la interfase se alcanza inmediatamente el equilibrio, no ofreciendo dicha interfase ninguna resistencia al transporte del compuesto "A".

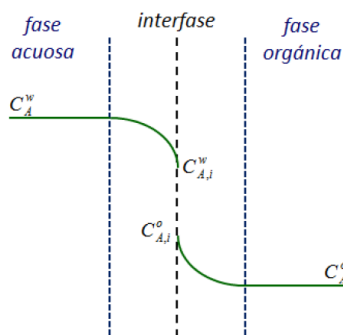


Figura 0.4.- Transferencia según Teoría de la Doble Capa

1.4. Emulsiones

Una emulsión es una dispersión, es decir, un sistema compuesto de más de una sustancia, que es termodinámicamente inestable y se forma con dos o más líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles. Uno de los líquidos se rompe formando gotas dentro del otro y es la denominada fase dispersa. El líquido que contiene la fase dispersa en su seno se denomina fase continua o dispersante. Frecuentemente, los líquidos que forman la emulsión son una fase acuosa y otra apolar denominada aceite, pues suele estar formada por líquidos oleosos.

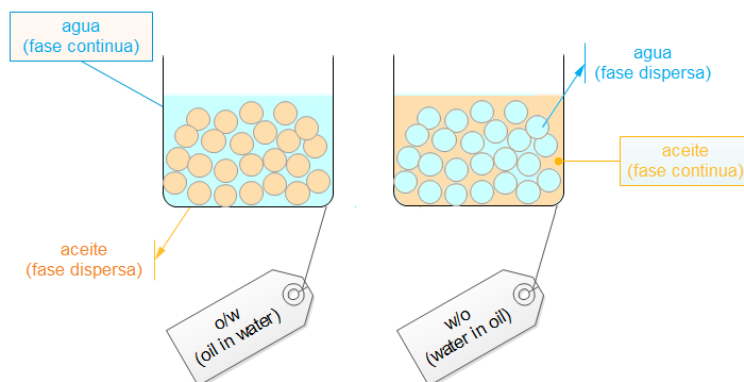


Figura 0.5.- Esquema de emulsiones

La inestabilidad de las emulsiones se debe al aumento de área durante la emulsificación (formación de emulsión mediante aplicación de energía), que da lugar a un incremento en la entalpía libre de Gibbs (tensión interfacial por incremento de área).

Las emulsiones se vuelven cinéticamente estables gracias a la presencia de agentes tensioactivos, los cuales poseen la capacidad de absorción en las superficies de las gotas.

La caracterización de las emulsiones se basa en el diámetro medio de las gotas, tipo de distribución del tamaño de gotas y fase dispersa presente en la emulsión. Los parámetros empleados para dicha caracterización del diámetro medio son el diámetro de Sauter (d_{32}) y el diámetro de De Brouckere (d_{43}), siendo más común el primero. Para la descripción de la dispersión, se emplea la uniformidad (o polidispersión, U), que indica monodispersión para valores inferiores a 20% (*Binks e Whitby, 2004*).

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i \cdot d_i^3}{\sum_{i=1}^N n_i \cdot d_i^2} = \text{Diámetro de Sauter} \quad \text{Ec. 1.3}$$

$$d_{43} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i \cdot d_i^4}{\sum_{i=1}^N n_i \cdot d_i^3} = \text{Diámetromedio de Brouckere} \quad \text{Ec. 1.4}$$

$$U = \frac{1}{d_{av}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^N n_i \cdot d_i^3 \cdot |d_{av} - d_i|}{\sum_{i=1}^N n_i \cdot d_i^3} = \text{Uniformidad o Polidispersión} \quad \text{Ec. 1.5}$$

$$\%_{disp,e} = \frac{V_{disp}}{V_{em}} \cdot 100 = \text{Porcentaje de fase dispersa en la emulsión} \quad \text{Ec. 1.6}$$

Donde d_i es el diámetro de cada gota en la emulsión, n_i el número de gotas con diámetro d_i , d_{av} el diámetro medio calculado como el diámetro promedio de todas las gotas, V_{disp} es el volumen de fase dispersa (volumen de líquido que hay sumando el interior de todas las gotas) y V_{em} el volumen total de emulsión (volumen de fase dispersa más volumen de fase continua).

El camino más simple para la obtención de una emulsión es proporcionar energía mecánica al sistema, por lo tanto, puede ser formada fácilmente usando agitadores magnéticos o por efecto de cavitación mediante ultrasonidos.

Las emulsiones con el aceite como fase dispersa se conocen como emulsiones de aceite en agua ("*oil-in-water*", o/w) y las emulsiones con agua como fase dispersa se conocen como emulsiones de agua en aceite ("*water-in-oil*", w/o) (Figura 0.5). El tipo de emulsión que se tiende a formar depende del balance entre las propiedades hidrófilas e hidrófobas del agente emulsificante (*Finkleet al., 1923*).

El mejor método para obtención de gotas pequeñas (en muestras con poco volumen) es el US. La distribución de tamaños de gota resultante es función del tiempo que la mezcla está en presencia de la fuente de US y de la amplitud empleada (potencia del equipo). Ambos factores, tiempo de residencia y potencia, son directamente proporcionales a la energía (es decir, inversamente proporcionales al tamaño de gota medio).

1.4.A Surfactantes

Los surfactantes (o emulsionantes) son sustancias que tienen la capacidad de reducir la tensión interfacial entre los dos líquidos inmiscibles. Sin embargo, un inconveniente de la estabilización de emulsiones es que los surfactantes habituales son difíciles de separar del producto final, lo que añade una complicación adicional al proceso.

Los surfactantes más empleados son moléculas orgánicas de gran longitud de cadena, con un grupo funcional de carácter hidrófilo (cabeza polar) en un extremo y un grupo hidrófobo en el otro extremo llamado cola apolar. Cuanto menor número de átomos de carbono tiene la parte apolar y más ramificada está, es más soluble en agua.

El problema de separación de los surfactantes puede resolverse si se utilizan partículas sólidas para estabilizar las emulsiones (*Binks y Lumsdon, 2000b; Binks, 2002; Binks y Clint, 2002; Frelichowska et al., 2009; Shen y Resasco, 2009; Bachinger y Kickelbick, 2010; Binks et al., 2010; Crossley et al., 2010; Ruiz et al., 2011*). Este tipo de emulsiones se denominan emulsiones Pickering o estabilización de Pickering (*Pickering, 1907*).

Se ha demostrado que pueden obtenerse emulsiones estables tanto de tipo w/o, como de tipo o/w (*Binks y Lumsdon, 2000b; a; Binks y Whitby, 2004; Binks y Horozov, 2005; Binks y Murakami, 2006*) y que se pueden invertir las fases (pasar de un tipo de emulsión al otro) (*Binks et al., 2005; Binks et al., 2005; Binks y Rodrigues, 2005; Binks y Murakami, 2006*).

1.1.1.3 Emulsiones Pickering: Sílice hidrofóbica

La sílice pirogénica es un dióxido de silicio amorfo finamente dividido producido por hidrólisis a alta temperatura de tetracloruro de silicio en una llama de oxígeno-hidrógeno.

En general, el comportamiento de las emulsiones estabilizadas por partículas de sílice esférica hidrófoba, fue descrito por Binks (*Binks y Lumsdon, 2000a*) para sistemas de aceite-agua obteniendo diferentes resultados en función del tipo de aceite:

- Interfases polares (ésteres y alcoholes) forman preferentemente emulsiones tipo w/o
- Interfases no polares (alcanos) dan lugar a emulsiones tipo o/w

La concentración de sílice influye en la emulsión ya que afecta al tamaño de gota (Figura 0.6, *Frelichowska et al, 2009*), el cual se relaciona con el área interfacial influyendo así en el coeficiente volumétrico de transferencia de materia. Por debajo de una cantidad mínima de sílice, la emulsión es inestable y coalesce rápidamente después de la preparación.

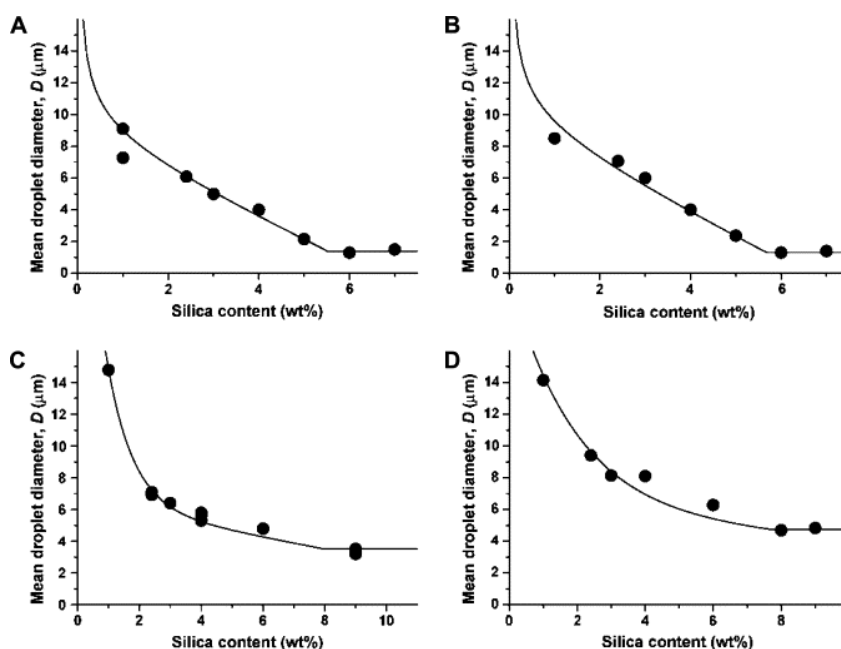


Figura 0.6.- Diámetro de gotas de emulsión en función de la concentración de sílice hidrofóbica (H3O o HKS D) en emulsiones o/w. **A:** 2-ethylhexyl stearate + H3O; **B:** silicone oil + H3O; **C:** 2-ethylhexyl stearate + HKS D; **D:** silicone oil + hydrophobic silica HKS D.

Pero la cantidad mínima de sílice para formar emulsión estable depende del tipo de disolvente orgánico (Figura 0.6, *Frelichowska et al, 2010*). Así, cuanto menos polar es el aceite, más sílice es necesaria para la estabilidad.

1.5. Reacción Catalítica en emulsiones

En las reacciones bifásicas catalíticas puede ocurrir que alguno de los compuestos químicos presentes sea inestable o parcialmente soluble en una fase, bajo condiciones de reacción. Dicho compuesto, si es estable o parcialmente soluble en la otra fase, migra

a través de la interfase, produciendo la transferencia de masa. Las etapas del mecanismo son:

- 1.- Difusión del reactivo “A” desde la fase libre hacia el interior de las gotas que forman la fase dispersa.
- 2.- Reacción de hidrogenación en la interfase por el lado hidrofílico.
- 3.- Transferencia del producto “B” soluble en la fase aceite (o parcialmente soluble) a través de la interfase.
- 4.- Reacciones, en el caso de haberlas, en la fase orgánica.

La emulsión se forma con el agua y aceite que componen las dos fases del sistema, empleando como emulsionante y catalizador un sólido. El reactivo se incorpora a la emulsión estable, por lo que la primera etapa consiste en la transferencia de “A” desde la fase libre hacia la fase dispersa (Figura 0.7)

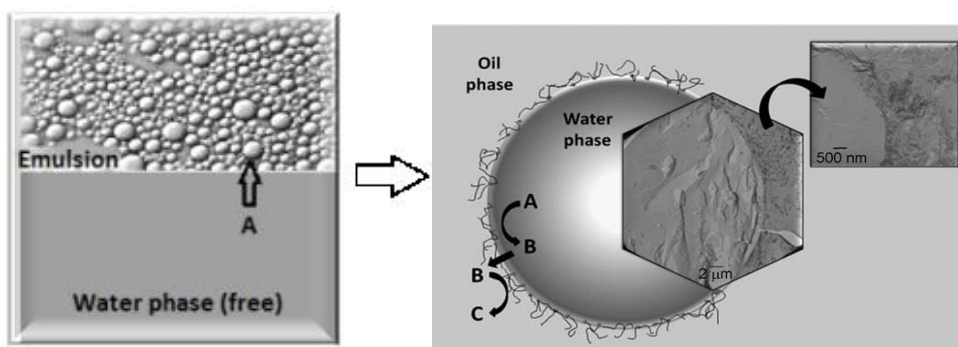


Figura 0.7.- Esquema general de una reacción catalizada en una emulsión

Los catalizadores empleados en la reacción son partículas sólidas que actúan simultáneamente de emulsionantes.

La naturaleza de un catalizador, los elementos que forman parte de su estructura o el grado de oxidación de los mismos, son características que vienen definidas por el tipo de reacción en que se va a emplear.

Los catalizadores se suelen agrupar según las características de las fases activas que lo componen, ya que la selección adecuada de la fase activa constituye el fundamento de un diseño correcto del catalizador. Así, para reacciones que conllevan fenómenos de transferencia de hidrógeno, son habituales metales con propiedades de conductores electrónicos como el Ni, Cu, Pd, Pt...

La dispersión del metal sobre el soporte es otro factor importante del diseño, ya que una dispersión alta mejora el aprovechamiento del elemento activo y previene su sinterización. Por dicho motivo, el soporte debe tener elevada área superficial efectiva.

El método de preparación influye en la dispersión del metal, el tamaño del mismo y en la actividad final del catalizador.

Para este proyecto, los catalizadores deben ser capaces de actuar como surfactantes que generen emulsiones tipo w/o, ya que el reactivo se encuentra inicialmente en la fase polar. Por dicho motivo, el catalizador debe ser hidrofóbico, empleando soportes como sílice hidrofóbica (Aerosil R972), carbón mesoporoso y nanotubos de carbono “singlewall”.

1.5.A Catalizadores nanohíbridos tipo Me/NTC/SiO₂

Los nanotubos de carbono (CNT) anclados en un soporte con un metal impregnado forman los denominados nanohíbridos tipo Metal/CNT/soporte. El soporte empleado en este trabajo es sílice y los CNT mejoran el área superficial.

Recientemente Resasco et al. (Shen y Resasco, 2009; Crossley *et al.*, 2010) han demostrado que nanohíbridos tipo CNT/SiO₂ pueden estabilizar emulsiones Pickering de ambos tipos, w/o y o/w, debido al carácter anfifílico de éstos nanohíbridos. Este carácter puede ser modificado mediante funcionalización de los nanotubos de carbono (CNTs) (Xia *et al.*, 2007). El grado de funcionalización oxidativa de los CNTs influye en la fracción de emulsión obtenida a partir de las fases líquidas originales y en el tamaño y distribución de gotas de la misma (Crossley *et al.*, 2010).

Mediante la impregnación de los CNTs, y/o del soporte, SiO₂, con nanopartículas metálicas, de paladio por ejemplo, se dispone de partículas sólidas que son capaces de estabilizar la emulsión, y simultáneamente, de catalizar selectivamente reacciones en la fase orgánica o en la fase acuosa (Crossley *et al.*, 2010; Ruiz *et al.*, 2011). Todo ello supone un proceso en el que ocurren, de forma simultánea y en ambas fases, procesos de transferencia de materia, catálisis y reacción química.

2. Métodos Experimentales

2.1. Técnicas de Caracterización

El conocimiento del estado de las emulsiones antes y después del transporte de masa es de gran importancia para el posterior estudio cinético. Es necesario el uso de distintas técnicas de caracterización para obtener una visión global del material que se analiza. A continuación se exponen las bases teóricas de forma resumida de las técnicas utilizadas en este trabajo.

2.1.A Espectroscopia UV-Vis

Esta técnica permite obtener información sobre la concentración de compuestos en una muestra, siempre que éstos absorban energía radiante en la región del espectro del ultravioleta-visible y en las regiones adyacentes (λ entre 190 y 900 nm). La base de esta técnica es relativamente sencilla, existiendo equipos de un solo haz y equipos de doble haz.

Los componentes básicos de un equipo de espectroscopia UV-Vis de doble haz son: una fuente de luz UV-vis, un monocromador o rejilla de difracción, un “chopper” (espejo que separa en dos el haz de luz), un sistema de espejos, dos cubetas (una de referencia y una de muestra) y un detector.

La fuente de luz emite un haz que se separa en las longitudes de onda que lo componen por medio del monocromador. Los haces monocromáticos resultantes (longitudes de onda individuales) se dividen a su vez en dos haces de igual intensidad por medio del “chopper”. Un sistema de espejos dirige una porción de luz reflejada por el “chopper” a través de la cubeta de referencia (que contiene sólo el disolvente), y la otra porción por la cubeta de muestra, que contiene una solución del componente a estudiar. Tras pasar el haz por la cubeta correspondiente, la intensidad es menor que la intensidad incidente y es cuantificada por el detector (Figura 0.8).

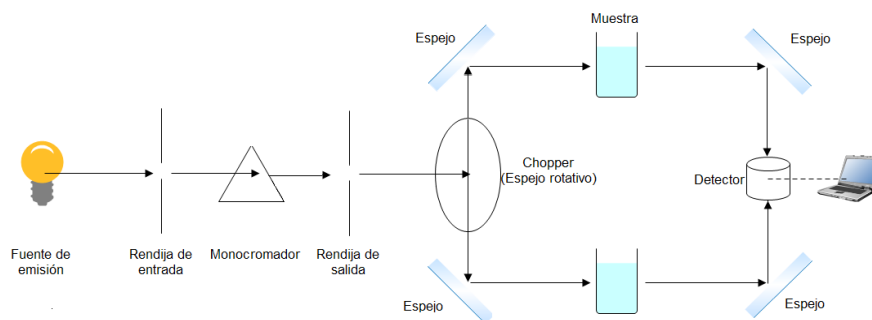


Figura 0.8: Esquema de un espectrómetro de UV-Vis

Cuando una molécula absorbe radiación electromagnética a una longitud de onda adecuada, los electrones de valencia pasan de un estado base a uno de mayor energía, lo que produce una disminución de energía en el haz de luz incidente. Si el componente de estudio no absorbe energía a una determinada longitud de onda, la intensidad final es igual a la inicial, $I=I_0$. Sin embargo, si se presenta absorción de energía, $I<I_0$, esta diferencia puede ser representada en función de λ , ya sea como transmitancia ($T=I/I_0$) o absorbancia ($A=\log_{10}(I/I_0)$).

El equipo de espectrometría de ultravioleta-visible usado en este trabajo ha sido un Spekol 2000 de Analytik Jena.

2.1.B Microscopio Óptico

La microscopía óptica se emplea para determinar la distribución de tamaño de gotas que forman la fase dispersa en las emulsiones.

El microscopio es un instrumento que aumenta la imagen de los objetos, empleando una fuente de luz y un sistema de lentes se amplifica la visión de la muestra a estudiar. En el caso del microscopio óptico, se utiliza una fuente de luz visible y las imágenes se pueden captar directamente por una cámara digital acoplada al microscopio. Los componentes básicos de un microscopio óptico son:

1. Cámara digital que transmite la imagen a un ordenador o dispositivo de almacenamiento.
2. Ocular: lente que capta y amplía la imagen formada en el objetivo.
3. Revolver: sistema que sostiene los objetivos y permite rotarlos para cambiar de uno a otro.

4. Objetivo: lente que amplía la imagen y la proyecta hacia los oculares y la cámara.
5. Condensador: lente que concentra los rayos de luz.
6. Diafragma: regula la cantidad de luz que llega al condensador.
7. Fuente de luz visible (Foco)

El equipo que se ha utilizado para esta tesis es un microscopio óptico de la marca Optika serie B 350 con una cámara integrada Optika Microscopy digital USB Camera B5.

2.1.C Cromatografía de gases (GC)

La cromatografía de gases es, en esencia, una técnica de separación de los componentes de una mezcla que puedan ser volatilizados sin descomponerse y que se miden a continuación por medio de un detector. Permite conocer los compuestos que forman la mezcla a medir de manera cualitativa y cuantitativa.

El método consiste básicamente en separar los componentes de la muestra a analizar y hacerlos pasar por una columna (normalmente de vidrio o metal), que contiene una capa microscópica de una fase estacionaria (que generalmente es líquida sobre un soporte sólido inerte, pero también puede ser sólida).

La muestra se inyecta a elevada temperatura, y una vez en estado gas, pasa a través de la columna, donde son arrastrados por un gas inerte llamado gas portador (gas de arrastre o fase móvil). La elección del gas portador generalmente depende del tipo de detector usado.

Cada analito (componente) al avanzar por la columna interactúa con la fase estacionaria de manera diferente, por eso, algunos se ven más retenidos que otros dentro de la columna y tardan más en salir. El tiempo que permanece un componente dentro de la columna se denomina tiempo de retención. Los componentes básicos de un cromatógrafo son:

- 1.- Sistema de inyección de muestra: volatiliza la muestra y la introduce al flujo de gas de arrastre.
- 2.- Columna. Puede ser empaquetada o capilar y su longitud puede oscilar entre 2 y 60 m.
- 3.- Detector: produce una señal electrónica medible en el momento en el que un analito eluye fuera de la columna.

El cromatógrafo empleado durante este trabajo es un HP 7820A GC, con una columna capilar de polietilen glicol (HP-INNOWAX) de 60 m x 0.32 mm x 0.25µm nominal de Hewlett Packard y se utiliza un FID como detector.

2.1.D Equipo de Ultrasonidos

Los equipos de ultrasonidos se pueden emplear como homogeneizadores, ya que reducen las partículas pequeñas en un líquido para mejorar la homogeneidad y la estabilidad. Estas partículas (fase dispersa) pueden ser sólidos o líquidos.

La cavitación ultrasónica genera un alto cizallamiento que rompe aglomerados de partículas en partículas dispersas y forma burbujas a partir del líquido cercano a la fuente de cavitación. Se provocan unas ondas de choque intensivas en el líquido circundante a partir de las burbujas de cavitación, lo que implica una dispersión de las burbujas con las partículas. Las partículas individuales (y las burbujas) se mantienen unidas por fuerzas de atracción de distintas naturaleza (física y química), incluyendo fuerzas de van der Waals y tensión superficial.

El equipo consta de un controlador digital en el que se seleccionan los parámetros de funcionamiento (porcentaje de potencia, tiempo, pulsos...) y una sonda conectada por un convertidor. El convertidor (o transductor) transforma la señal proveniente del controlador en energía mecánica, la cual pasa a la sonda. La sonda está formada por un elemento conocido como sonotrono o "horn" que se encarga de amplificar la energía y una punta extraíble con superficie radiante que es la encargada de irradiar la energía acústica en la muestra (en nuestro caso, líquido).

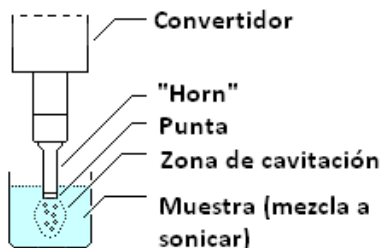


Figura 0.9.- Equipo de ultrasonidos

Los equipos empleados en el presente trabajo son dos. El equipo en el que se forman todas las emulsiones necesarias durante el desarrollo de la tesis es un procesador ultrasónico modelo GEX-750 ultrasonic processor de Cole-Parmer con una sonda (o punta) de 3 mm de diámetro. El otro equipo se utiliza para evaluar la emulsión resultante en función del equipo utilizado. Es un Branson 450 digital sonifier con una sonda de 3 mm de diámetro.

2.2. Sistemas de reacción

2.2.A Reactor a presión

En este sistema experimental se han llevado a cabo reacciones de hidrogenación con los catalizadores sintetizados. Consta de un vaso de acero inoxidable y una cabeza que cierra herméticamente el vaso del reactor.

La cabeza del reactor está equipada con:

- 1.- Un manómetro para medición de la presión en el interior,
- 2.- Un motor de agitación con una varilla de agitación mecánica
- 3.- Entrada de gases al reactor
- 4.- Válvula de control de salida de gases (de la parte superior del reactor)
- 5.- Entrada de líquidos (al fondo del reactor) que está conectada a un inyector consistente en un depósito de acero inoxidable que alberga el reactivo

6.- Un termopar para el control de temperatura

7.- Un disco de ruptura o de seguridad en caso de sobrepresión

Un horno cilíndrico se sitúa alrededor del vaso de reacción permite el calentamiento, conectado a un controlador Parr 4848 que emplea el termopar situado dentro del reactor.

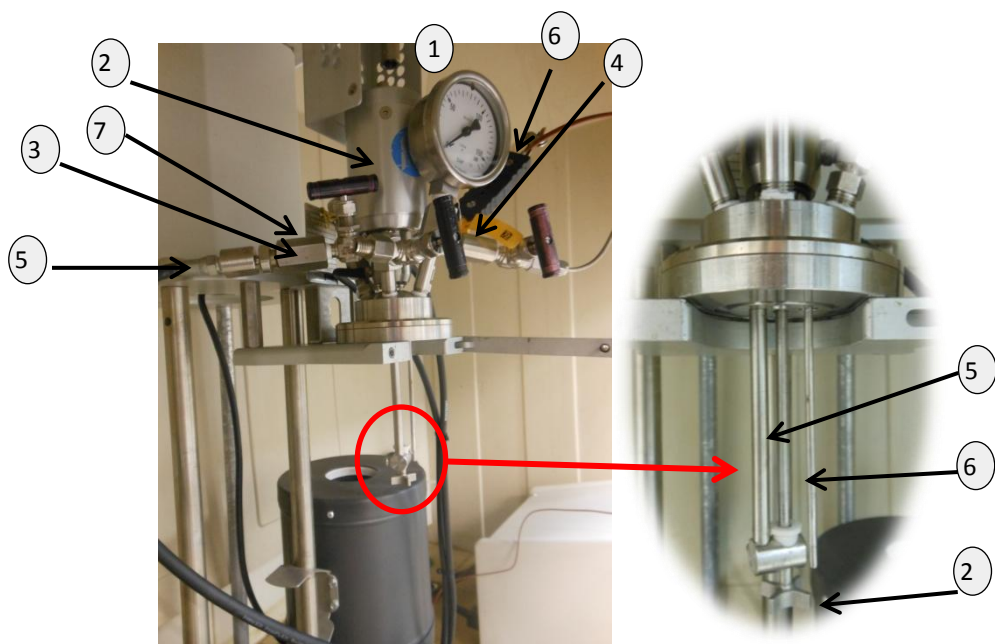


Figura 0.10: Cabeza del reactor Parr de alta presión

Es un Reactor Parr 4590 que puede trabajar con una presión máxima de 3000bar y una temperatura de hasta 350°C.

2.2.B Reactor de Lecho Fijo

En este equipo se realiza la reducción de los catalizadores, puesto que el metal debe estar en su estado reducido para ser activo. El equipo consta, básicamente, de un sistema de alimentación y control del flujo de entrada (medidores y controladores de flujo másico), un reactor de cuarzo y un sistema de control y medida de la temperatura (termopar y controlador de la temperatura del horno).

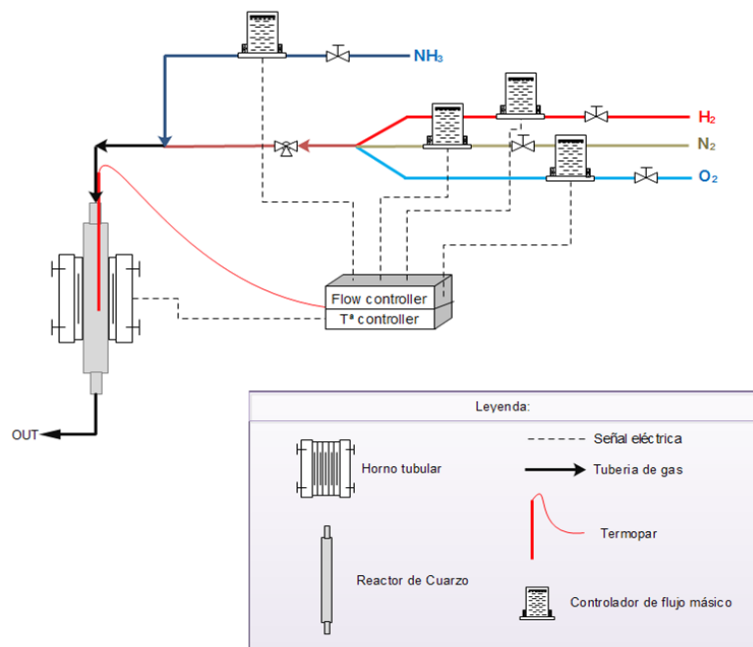


Figura 0.11.- Esquema general del equipo de reacción en lecho fijo

2.3. Procedimientos Experimentales

2.3.A Formación de emulsiones

Para la formación de una emulsión se prepara una mezcla con los componentes de la misma:

1.- Se pesa una cantidad determinada (según el experimento a realizar) del sólido que actúa de surfactante. En esta tesis será el catalizador de la reacción o Aerosil R-972.

La concentración de catalizador será la menor cantidad posible con la que se pueda obtener una emulsión estable, ya que actúa también como emulsionante (por debajo de 2g/L la emulsión es inestable).

2.- Se añaden los volúmenes requeridos, según en ensayo a realizar, de disolución acuosa (o agua destilada) y de disolución orgánica (o disolvente).

Puesto que el bio-oil contiene una cantidad de agua variable (30 - 40%), se puede adicionar agua hasta el 50% en todos los casos, por lo que el volumen de agua destilada empleado en la reacción modelo será el mismo que el de la fase orgánica (decalina), es decir, la relación agua/decalina es 1:1 (15mL de agua destilada y 15mL de decalina).

3.- El vial con la mezcla se sitúa en el equipo de ultrasonidos y se sumerge en agua y hielo para evitar que se eleve la temperatura. Se conecta el equipo de ultrasonidos con la potencia y tiempo deseados.

Debe tenerse en cuenta que el vial empleado para la formación de la emulsión ha de tener siempre las mismas dimensiones (diámetros interno y externo, diámetro del cuello del vial, altura y simetría) y estar construido en el mismo material (vidrio).

También es importante que la punta del brazo del equipo de ultrasonidos sea siempre la misma o de igual geometría y dimensiones, y que se encuentre a la misma profundidad en la mezcla a emulsionar.

Tanto el vial como el equipo de ultrasonidos influyen en la aireación de la mezcla durante el proceso de sonicado, y por tanto afectan a la distribución de las gotas formadas como fase dispersa y a la fracción formada.

Se recomienda trabajar a amplitudes bajas para no modificar el catalizador con la energía empleada y proteger al equipo.

2.3.B Experimentos de transferencia de masa

Es importante definir las fases líquidas implicadas en la transferencia de masa para comprender el proceso experimental a seguir. El sistema se compone de una fase libre acuosa que, debido a su densidad, se sitúa en la parte inferior del vial, una fase libre orgánica en la zona superior y la emulsión formada por fase dispersa y fase continua (Figura 0.12).

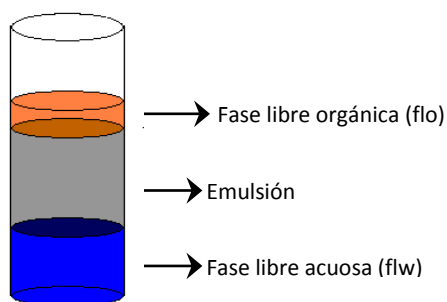


Figura 0.12.- Esquema de fases líquidas tras formar la emulsión

El sistema está en equilibrio por lo que no existe transferencia de masa entre fases. Para que comiencen los fenómenos de transporte, se introduce una fase libre adicional desde o hacia la que migra el soluto.

El surfactante empleado (Aerosil R-972) forma emulsiones w/o, por lo que la fase dispersa es polar y la fase continua es la orgánica (decalina). El soluto que se transfiere (glutaraldehído) es insoluble en la decalina, por lo que la transferencia puede ser hacia la fase dispersa desde la fase libre acuosa o en sentido inverso.

El procedimiento a seguir es el que sigue:

1.- Se prepara una disolución acuosa de GTA con una concentración conocida que dependerá del experimento a realizar. Esta disolución será la fase polar para transferencia desde el interior de las gotas. En sentido inverso de transporte será la fase libre “adicional”.

2.- Se prepara una emulsión con Aerosil R-972 como emulsionante, 5 mL de decalina y 5 mL de fase polar. La cantidad de sílica hidrofóbica viene determinada por el experimento a realizar. El equipo de ultrasonidos empleado es modelo GEX-750 ultrasonic processor de Cole-Parmer, a 20% de potencia y durante 10 minutos.

Si el experimento a realizar es para el estudio de convección, se deposita un agitador magnético en el fondo del vial una vez formada la emulsión y previo a su estabilización, para no modificar el sistema posteriormente con su incorporación.

3.- Se deja reposar 24 horas para conseguir la estabilidad de la emulsión asegurando que no exista ningún fenómeno que cambie la emulsión (cremado, hinchamiento de gotas, etc...). Con ayuda de una jeringuilla se extrae la fase libre acuosa con cuidado de no extraer ninguna otra fase ni someter a agitación el sistema.

4.- Con una jeringuilla nueva se inyectan 5 mL de "fase libre", de este modo no se interfiere en la emulsión y no hay contacto directo del líquido introducido con las gotas formadas. La única área de contacto es la interfase generada entre la fase libre y la emulsión.

En el momento en que la fase libre y la emulsión entran en contacto, comienzan los fenómenos de difusión. Si en ese preciso momento se somete el sistema a agitación por medio del agitador magnético situado en el fondo del vial, el transporte de masa será debido a la difusión y a la convección simultáneamente.

En los pasos 5 y 6, comentados a continuación, se intenta reducir al mínimo el tiempo desde que el cronómetro indica el fin del experimento hasta la extracción completa de la fase libre, ya que la transferencia de masa prosigue hasta eliminar la fase libre del sistema.

5.- Transcurrido el tiempo de transferencia, cesa la agitación en caso de que la hubiera (convección) y se fotografía con una cámara microscópica el vial, para medir posteriormente (paso 9) la altura de fase acuosa libre, emulsión y fase aceite libre, de la manera más precisa posible.

6.- Se extrae con una jeringuilla la fase de agua libre con cuidado de no mezclar fases y se guarda en un vial.

7.- Se sacan fotos de la emulsión con el microscopio óptico.

8.- Se filtra la emulsión para romperla y se separan las dos fases.

9.- La concentración de GTA presente en las fases se determina por adsorción UV-vis. Las alturas de las fases se miden en las fotos realizadas en el paso 5 y la distribución de tamaños de gota se obtiene de las fotos tomadas en el paso 7.

2.3.C Síntesis de catalizadores

Se emplean dos tipos diferentes de catalizador: metal sobre Aerosil R972 y metal sobre nanotubos de carbono soportados en sílice (denominados nanohíbridos).

1.1.1.4 Me/soporte

El método más empleado para preparar **catalizadores de metal soportado** es por impregnación según el método de humedad incipiente, siendo los metales más frecuentes en HDO níquel, cobalto y paladio.

Para la preparación de catalizadores bimetálicos se hace una co-impregnación simultánea de ambos metales, ya que éstos tienen un número atómico próximo (ej: Ni y Cu).

Este método, generalmente, se utiliza cuando el metal activo es soportado por óxidos metálicos como por ejemplo SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , MgO , MgAl_2O_4 , ZnO , ZnAl_2O_4 .

Se toma como soporte sílica hidrofóbica, que es la estudiada en la formación de emulsiones y en la transferencia de masa. Como ventajas de emplear el Aerosil R-972 como soporte destacan el área superficial y el tamaño de partícula, que permiten una incorporación de metal elevada y una gran facilidad para la formación de emulsiones estables tipo w/o.

Los catalizadores empleados son los que figuran en la Tabla 0.1:

Metal	Carga (%wt)	Soporte	Nombre
Co	5	Aerosil R972	Co/A
CoCu	5/5	Aerosil R972	CoCu/A
NiCu	5/5	Aerosil R972	NiCu/A

Tabla 0.1.- Catalizadores de metal soportado

Para este trabajo, las etapas de secado y calcinado se han llevado a cabo de la siguiente manera:

- a) Etapa de secado: 70 °C durante 1 hora en estufa
- b) Etapa de calcinado:
 - b1) 100 °C durante 1 hora en mufla
 - b2) 600 °C durante 3 horas en reactor de flujo

Antes de la reacción, debe de llevarse a cabo la activación de las nanopartículas de catalizador. Dado que el metal activo se deposita sobre las paredes de los poros del soporte en su forma oxidada, se hace necesaria llevar a cabo una etapa de reducción mediante una corriente de H_2 .

La reducción se realiza en el reactor de flujo calentando en atmosfera de nitrógeno a $10^\circ C/min$ hasta $500^\circ C$, entonces se establece un flujo al 50% hidrogeno durante 1 hora a $500^\circ C$. Se enfría en flujo de nitrógeno para evitar que se re-oxide el metal.

1.1.1.5 Me/NH

El método empleado en la síntesis es impregnación a humedad incipiente utilizando como soporte nanotubos de carbono tipo “single-wall” soportados en sílice se ha obtenido por el método CoMoC (*Resasco et al., 2002*). El descubrimiento de los nanohíbridos como catalizadores es de aplicación reciente y su empleo en reacciones de HDO está en desarrollo.

Los catalizadores empleados son los que aparecen en la Tabla 0.2:

Metal	Carga (%wt)	Soporte	Nombre
Co	5	NTC/SiO ₂	Co/NH
Pd	1	NTC/SiO ₂	Pd/NH

Tabla 0.2.- Catalizadores nanohíbridos

Las etapas de secado y calcinado son idénticas a las utilizadas con los catalizadores Me/soporte descritas en el punto anterior.

El paladio y de cobalto se reducen fácilmente y por lo tanto los catalizadores nanohíbridos no requieren la etapa de reducción durante su síntesis.

2.3.D Estudio de Reacción HDO en reactor Parr

Estabilización de la emulsión en el reactor

La emulsión, formada por catalizador, fase orgánica y fase acuosa, se deposita en el reactor a presión y se deja en reposo para estabilizarla en atmosfera de nitrógeno y así evitar la re-oxidación del metal del catalizador.

Se ha comprobado que entre 30 min y 24 h de reposo los resultados experimentales no varían, por lo que se decide estabilizar la emulsión durante 30 min.

Reducción/Activación “in-situ”

Para los catalizadores Me/Aerosil se lleva a cabo la activación “in-situ”, ya que durante la formación de emulsión han perdido actividad. Esto se debe a la oxigenación del sistema durante la agitación a alta velocidad que se genera en el equipo de ultrasonidos.

Con una velocidad de agitación de 600 rpm, se purga el reactor introduciendo H_2 en el interior del mismo hasta alcanzar una presión de 15 bar. Se lleva la temperatura hasta 100 °C en un periodo de 40 min y se deja 1 hora de reducción a dicha temperatura.

Los nanohíbridos requieren de la reducción “in-situ” ya que no se realiza la pre-reducción en el reactor de flujo. Se procede como el caso de los catalizadores tipo Me/soporte pero se deja 3 horas de reducción a 100 °C.

En el caso de los catalizadores biomorficos, pierden actividad durante la formación de emulsión, al igual que ocurre con los catalizadores tipo Me/soporte, sin embargo, la alta dispersión y el tamaño nanométrico de las partículas metálicas implican una fácil reducibilidad del catalizador.

Se ha comprobado, realizando experimentos con y sin reducción “in-situ”, que el hidrógeno introducido para la reacción actúa como activador y como reactivo de la HDO, por lo que no requiere reducción “in-situ”.

Alimentación del reactivo

Cuando se realiza la reducción “in-stu”, se purga el reactor con N_2 y se reduce la presión a 1 bar. Posteriormente se abre la válvula que permite el paso de la disolución de reactivo, 10 ml de disolución acuosa del reactivo hasta el interior del reactor. Como el interior del reactor está a 1 bar de presión, y la línea de gas (N_2) en la que se encuentra la disolución de reactivo se encuentra a unos 5 bar, esta diferencia de presión asegura el correcto vertido del reactivo a la mezcla reaccionante (emulsión).

Tras la alimentación del reactivo, en el reactor hay 25 mL de fase acuosa y 15 mL de fase orgánica, es decir, un 62.5% de fase acuosa, similar a la fracción de agua presente en el bio-oil.

En el caso de emplear catalizador biomorfico, el reactivo se introduce en el reactor junto con la emulsión como se ha descrito anteriormente.

Reacción Química

En las reacciones de HDO en emulsiones se ha estudiado la aplicación de nanohíbridos con condiciones de trabajo moderadas: 100-150 °C y 15-100 bar de hidrogeno (Shen y Resasco, 2009; Crossley *et al.*, 2010; Faria *et al.*, 2010; Ruiz *et al.*, 2011).

La reacción se ve mejorada por una elevada agitación ya que se favorece la transferencia de materia y el contacto del reactivo con el catalizador. Sin embargo, la agitación vigorosa (≥ 1000 rpm) da lugar a rotura de las gotas de la emulsión y formación de nuevas gotas mucho mayores procedentes de la fase libre acuosa. La velocidad utilizada durante la reacción es de 600 rpm, que favorece la transferencia de materia sin romper las gotas de la emulsión.

Se estabiliza el reactor a 100°C, 600 rpm y 5 bar, en atmósfera inerte. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se cargan 15 bar de hidrógeno comenzando la reacción en dicho instante. Finalizado el tiempo establecido de reacción, para interrumpir la hidrogenación se disminuye rápidamente la temperatura y la atmósfera de H₂ es remplazada por 5 bar de N₂.

Separación de fases y análisis

Una vez extraída la mezcla de reacción se dispone de tres fases: fase acuosa libre, emulsión y fase orgánica libre. Para romper la emulsión se filtran los 40 ml de producto (30 ml de emulsión + 10 ml de disolución de reactivo) a través de un filtro de nylon de 5 μ m. Una vez realizado este paso, se tiene una mezcla bifásica agua-decalina con una interfase continua.

Se toman dos muestras con la ayuda de una jeringuilla, una de la fase acuosa y otra de la fase orgánica, y se filtran nuevamente mediante un filtro de teflón de 0,22 μ m para eliminar los restos de partículas de catalizador que no hubiesen sido eliminados tras la primera filtración. Finalmente, las muestras tomadas se analizan mediante las técnicas de caracterización descritas ([apartado 2.1](#)).

3. Discusión de resultados

Las reacciones químicas que se producen en presencia de dos fases, conllevan la transferencia de masa de reactivos y/o productos entre ambas, en función de la solubilidad de estos compuestos en cada una de ellas.

La formación de emulsiones incrementa el área interfacial entre las fases, de forma que mejora notablemente la transferencia de materia entre ellas. Por dicho motivo, en el presente capítulo se estudia, la formación y estabilización de emulsiones (o emulsificaciones) y su efecto en la transferencia de materia.

3.1. Formación de Emulsión

Las emulsiones estabilizadas poseen unas propiedades que las caracterizan:

- el tamaño, y la distribución de tamaños, de las gotas de fase dispersa,
- la fracción de emulsión formada respecto al volumen total,
- la fracción del líquido que constituye la fase dispersa,
- el tipo de emulsión que se crea.

Las propiedades de la emulsión afectan al área interfacial total, donde se lleva a cabo la reacción y a través de la cual tiene lugar la transferencia de reactivos y productos durante la hidrodeoxigenación.

Se van a estudiar las variables principales de operación que afectan a la formación de emulsiones estabilizadas con partículas sólidas (emulsiones Pickering).

Es necesaria la optimización de las variables de formación de la emulsión para conseguir la distribución de tamaños de gota adecuada para el proceso de catálisis por transferencia de fases, y por tanto del tamaño medio de gota. Las gotas pequeñas proporcionan mayor área interfacial, donde ocurre la reacción, sin embargo, los diámetros menores se obtienen con alta concentración de emulsionante en la interfase, lo cual puede limitar la transferencia de materia.

Debido a que la emulsión deseada es de tipo w/o se ha elegido un emulsionante hidrofóbico y se estudia la naturaleza de las fases de la emulsión. El surfactante seleccionado es la sílice hidrofóbica Aerosil R-972®, se trata de una sílice pirogénica hidrofóbica con un área BET media de 110 m²/g.

3.1.A Fase Orgánica

Se han realizado ensayos para los siguientes disolventes: dodecano (C_{12}), decalina (DHN), una disolución de 0.25M de ciclohexeno (C_6H_{10}) en C_{12} y otra de 0.25M de ciclohexenol (C_6H_9OH) en C_{12} .

Las emulsiones se forman con igual volumen de agua que de aceite (5mL) y como surfactante se emplea sílice Aerosil R972®. La energía se aplica por medio de un equipo de ultrasonidos (450W a 20% de potencia durante 30 min).

La Figura 0.13 ilustra las fotos tomadas con el microscopio óptico para medir los diámetros de las gotas tras 30 minutos de sonicación. A partir de las medidas de los diámetros se calcula el diámetro de Sauter, d_{32} , el diámetro medio, d_{av} , y la desviación estándar para todas las dispersiones de tamaño de gotas.

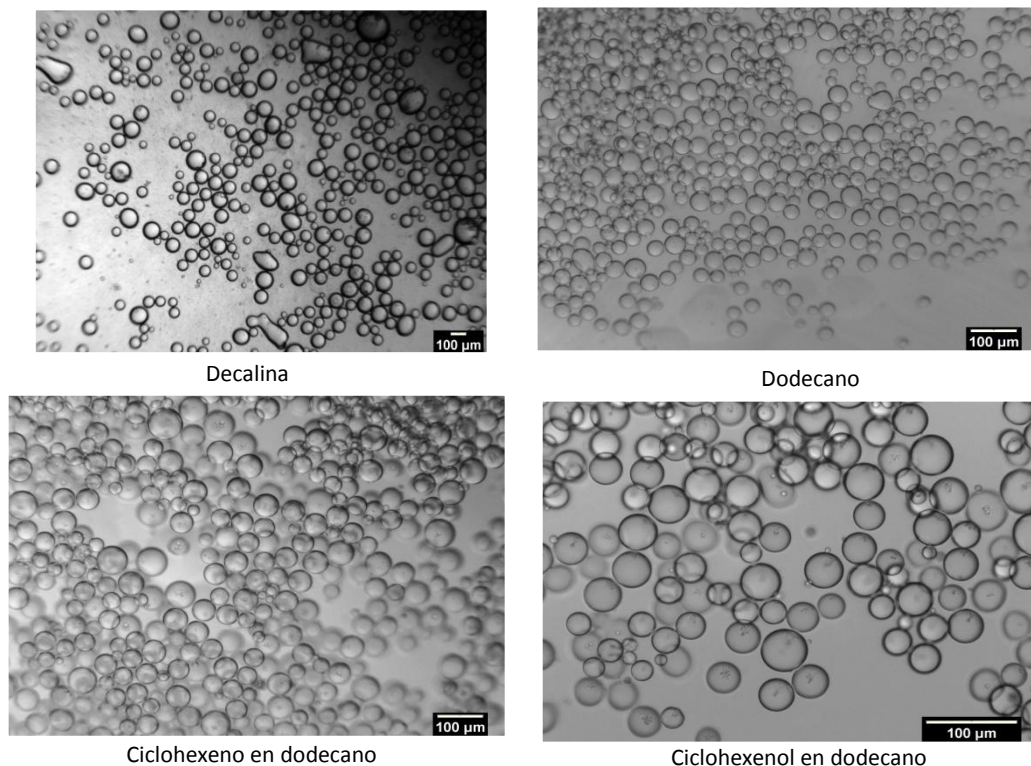


Figura 0.13.- Imágenes microscópicas ópticas de emulsiones con 1g/L de Aerosil R972® en diferentes disolventes

En la Figura 0.14 se muestra la evolución del diámetro medio con la concentración de emulsionante (SiO_2), Q_s . Para el caso de la decalina, el tamaño de las gotas de la fase dispersa (agua) disminuye notablemente (casi 50 µm) con la concentración de surfactante. Para el resto de las fases orgánicas empleadas la caída de diámetro es

mucho menor (20-30 μm de diferencia según el disolvente empleado). Por ello se ha seleccionado la decalina como fase orgánica para realizar los ensayos durante el resto del trabajo.

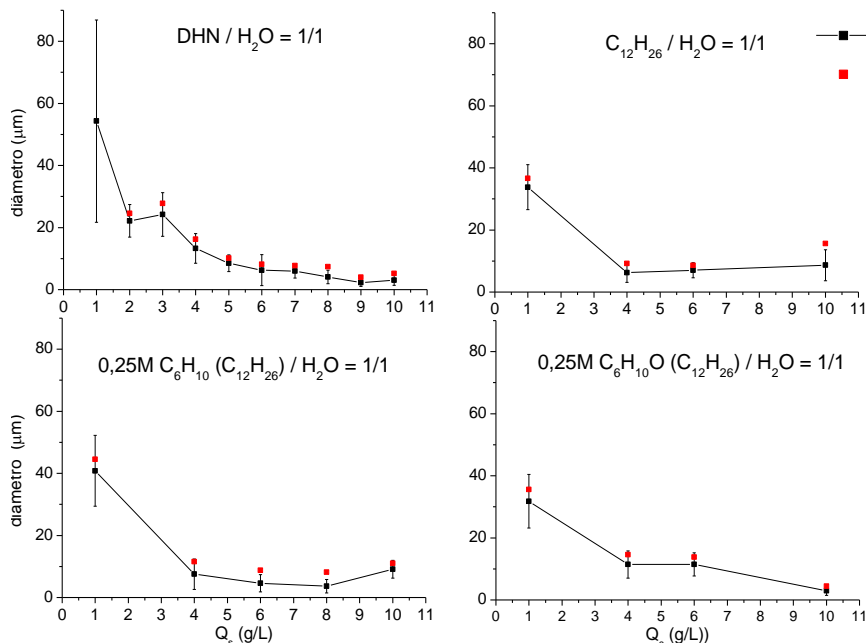


Figura 0.14.- Efecto del tipo de disolvente y de la concentración de SiO_2 .

La diferencia de tamaño de gotas en la emulsión y la variación de los diámetros medios con la cantidad de surfactante se debe a las propiedades químicas de los diferentes disolventes, ya que por ejemplo, un cambio de polaridad cambia el ángulo de contacto agua-sólido-disolvente.

3.1.B Fase acuosa

La fase acuosa puede ser agua destilada o una disolución acuosa de un compuesto polar. Algunos compuestos que forman parte del bio-oil pueden afectar a la naturaleza de la fase acuosa al ser sólo solubles en dicha fase (por ejemplo el glutaraldehído (GTA) que es insoluble en la fase orgánica) o parcialmente soluble en ambas fases (por ejemplo vainillina (VA)). En este proyecto se ha estudiado el GTA como reactivo de la reacción de hidrogenación con nanohíbridos.



GTA

El estudio realizado para diferentes concentraciones de GTA se realiza con el equipo de 750 W fijando el tiempo en 10 min el porcentaje de potencia al 20%. En la Figura 0.15 se representa el diámetro medio, la varianza, y el diámetro de Sauter frente a la concentración de emulsionante para diferentes concentraciones de GTA.

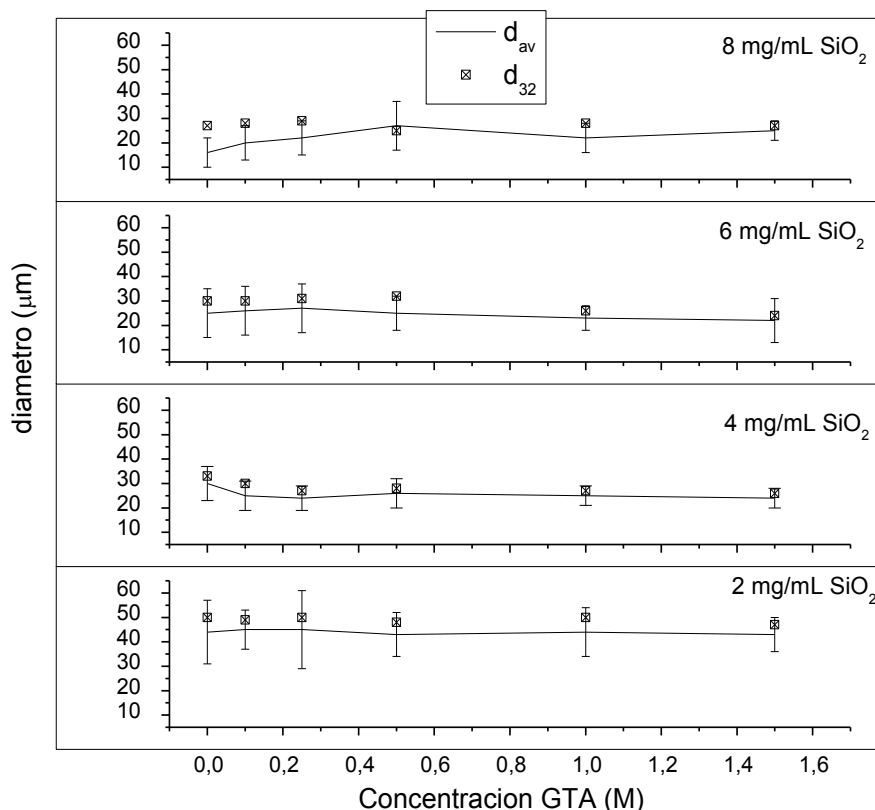


Figura 0.15.- Efecto de la presencia de GTA en la fase acuosa para distintos contenidos de Aerosil R972®

Estos resultados indican una pequeña variación en el tamaño de las gotas para altas concentraciones de surfactante, sin embargo, dicho cambio es menor que la desviación de la distribución del tamaño de gota para todos los casos estudiados. Se concluye que el efecto de la presencia de GTA es despreciable sobre el diámetro medio de las gotas.

3.1.C Influencia del equipo de ultrasonidos

El estudio del efecto de los factores fluidomecánicos se ha realizado usando una relación w/o = 1/1 y una concentración de surfactante, Aerosil R-972®, de 4g/L.

Los equipos de ultrasonidos utilizados para formar emulsiones influyen en el resultado final. Los principales factores que pueden modificar la emulsión final son la potencia del equipo, la geometría y dimensiones de la punta que transmite la energía y la profundidad de inmersión.

Para una geometría y nivel de inmersión dados, se ha estudiado el efecto de dos equipos de ultrasonidos de diferentes potencias (450 W y 750 W) y fabricantes (Cole-Parmer y Branson).

Se ha utilizado con ambos equipos la misma potencia (135 kJ). Tras la estabilización de la emulsión, se mide la altura de la fase libre de agua, de la emulsión y de la fase libre de aceite, a partir de la fotografía tomada de cada emulsión (Figura 0.16):

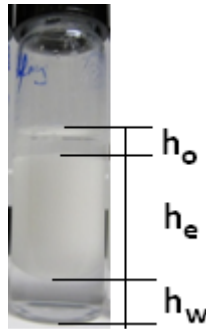


Figura 0.16.- Alturas de cada fase de la emulsión estable

A partir de las alturas, se aproxima el porcentaje de emulsión formada respecto del volumen total presente (%_{em}, ec. 3.1):

$$\%_{em} = \frac{V_{em}}{V_T} = \frac{h_e}{h_T} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde V_{em} es el volumen de la emulsión y V_T el volumen total, dado que:

$$V_{em} = V_{disp} + V_{cont} \quad \text{Ec. 3.2}$$

$$V_T = V_{em} + V_{disp,l} + V_{cont,l} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Siendo V_{disp} el volumen de fase dispersa, V_{cont} el volumen de fase continua. $V_{disp,l}$ y $V_{cont,l}$ son los volúmenes de fase dispersa y fase continua, respectivamente, que no forman parte de la emulsión estable.

Otro valor que caracteriza la emulsión es el porcentaje de fase dispersa respecto del mayor volumen que se puede formar de fase dispersa, definido como:

$$\%_{disp,t} = \frac{V_{disp}}{V_{disp} + V_{disp,l}} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Por otro lado, el porcentaje de fase dispersa respecto de la emulsion formada se define como;

$$\%_{disp,e} = \frac{V_{disp}}{V_{em}} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Se indican en la Tabla 3.1 los valores obtenidos de los porcentajes de emulsión y de los diámetros para los ensayos realizados. Puede observarse como para un mismo valor de energía, los tamaños de gota son similares, pero la fracción de emulsión y la cantidad de fase acuosa que entra a formar parte de la emulsión son mayores con el equipo de más potencia.

La igualdad en los diámetros indica que el tamaño de las gotas dependen de la energía empleada para la formación de la emulsión, mientras que la diferencia entre las fracciones de emulsión obtenidas muestra que dependen la potencia empleada, lo que demuestra que una mayor potencia mezcla mejor las fases inmiscibles dando lugar a una mayor cantidad de emulsión.

Tabla 0.3.- Efecto del cambio de equipo de US en la formación de emulsiones

Potencia	T _{R,US}	Energía (kJ)	% _{em}	% _{disp,t}	% _{disp,e}	d ₃₂ (μm)	d _{av} (μm)
450 W (25%)	20 min	135.0	~ 61	~ 67	~ 37	28	19 ± 9
750 W (20%)	15 min	135.0	~ 93	100	~ 54	28	24 ± 7

3.1.D Influencia del tiempo y de la potencia de sonicación

Para analizar el efecto del tiempo de sonicación, se ha aplicado la misma energía total variando la potencia empleada. Los resultados para una energía de 144 kJ se presentan en la Tabla 0.4. Se aprecia que el cambio de potencia y de tiempo de sonicación no afecta de forma apreciable al diámetro característico ni al porcentaje de fase acuosa que se encuentra como fase dispersa.

Tabla 0.4.- Efecto del cambio de potencia en el equipo de US, manteniendo la energía total aplicada

Potencia	t _{R,US}	Energía (kJ)	% _{em}	% _{disp,t}	% _{disp,e}	d ₃₂ (μm)	d _{av} (μm)	U
750 W (20%)	16 min 4s	144.6	~ 95	100	~ 51	28	23 ± 8	0.31
750 W (32%)	10 min	144.0	~ 98	100	~ 50	31	27 ± 6	0.28

Debido a que las diferencias entre las emulsiones generadas a diferentes tiempos de sonificado con la misma energía total son despreciables, se comprueba el efecto del

tiempo manteniendo la amplitud de potencia, lo que implica que la energía total no será constante. Se han representado el diámetro de las gotas de la emulsión formada frente a la energía total de formación de la emulsión (ver la Figura 0.17).

En la Figura 0.17 puede observarse que para el mismo porcentaje de potencia, los diámetros de gota disminuyen al elevar el tiempo de sonicación, ya que la cantidad de energía suministrada es mayor. Por otro lado, la influencia del tiempo de preparación es mayor cuanto menor es la potencia empleada.

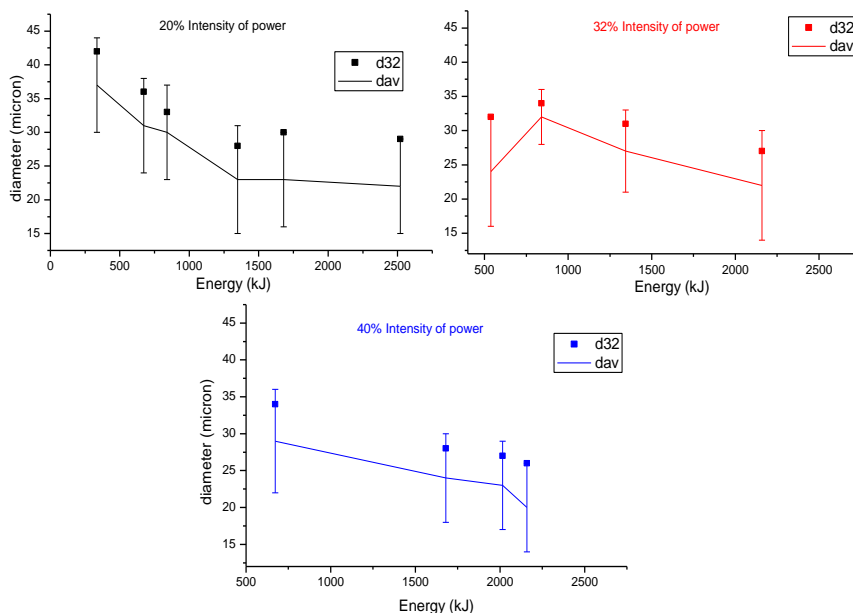


Figura 0.17.- Diámetro de Sauter en función de la energía del ultrasonidos

De este estudio se deduce que el cambio de potencia total en el equipo de ultrasonidos empleado influye en el porcentaje de emulsión formada, pero no tiene un efecto apreciable en cuando al tamaño de las gotas obtenidas.

Ya que se recomienda en los equipos de ultrasonidos emplear un porcentaje de potencia bajo, se empleará la menor energía del equipo (20%) para los estudios realizados a partir de aquí. El tiempo de formación se determina según el diámetro de gotas que se desean obtener y la fracción de emulsión final.

El diámetro medio mínimo se encuentra en torno a 30 μm y el tiempo menor con el que se obtiene es 10 minutos. A partir de ese mismo tiempo toda la fase dispersa se encuentra en emulsión (Figura 0.18). La fracción total de emulsión formada en dichas condiciones es de 83%, por lo que la mayor parte del aceite se encuentra como fase continua.

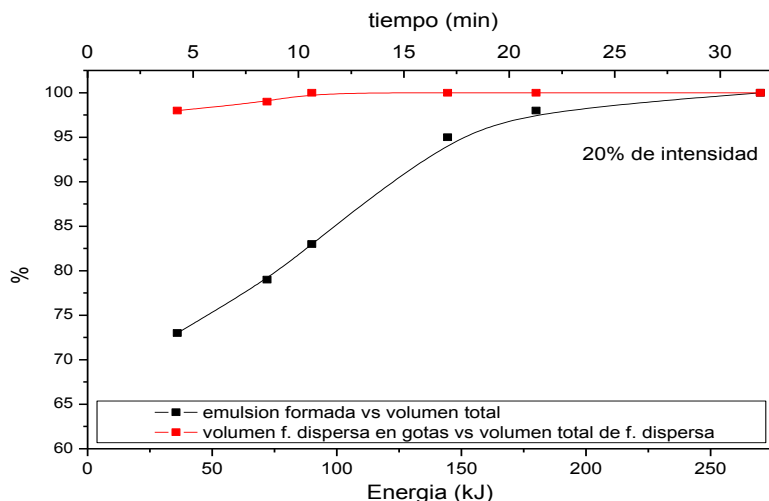


Figura 0.18.- Porcentaje de emulsión formada y de fase dispersa en emulsión en función del tiempo de sonicación

3.1.E Efecto de la cantidad de estabilizante

Para el estudio de la cantidad de agente estabilizante empleado, se han mantenido los volúmenes de las fases con una relación 1/1 (5mL de cada fase) y 202 kJ aplicados con el equipo de ultrasonidos de 450W (25% y 30 min).

En la Figura 0.19 se observa que tras la sonicación de varias mezclas con distintas cantidades de surfactante y posterior estabilización durante 24 horas, la fracción de emulsión formada es mayor cuanto más cantidad de emulsionante hay presente en el medio debido a que la cantidad de fase acuosa que se puede ser atrapada en forma de gotas por el sólido es mayor.



Q_s (g/L)= 2 4 6 8

Figura 0.19.- Foto de emulsiones con diferente Q_s .

En cada emulsión estabilizada se ha calculado el diámetro de Sauter y el diámetro medio, y se han representado ambos parámetros en función de la cantidad de surfactante en la Figura 0.20. Se aprecia la disminución del tamaño de gota con el

aumento de la concentración de emulsionante, coincidiendo dicho comportamiento con el descrito en bibliografía (*Binks et al., 1998; 1999; Binks y Horozov, 2005*).

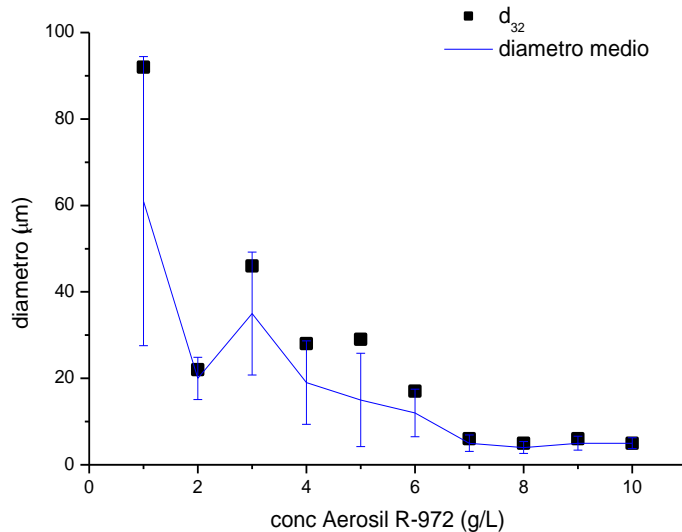


Figura 0.20: Representación del d_{32} y del d_{av} en función de la cantidad de surfactante (450W (25 %, 30 min), agua/DHN = 1/1)

Se puede apreciar que la mayor influencia del surfactante se encuentra para cantidades inferiores a 6 g/L. Experimentalmente se comprueba que a partir de dicha concentración parte de la silica hidrofóbica está dispersa en la fase continua (disolvente) y no en la interfase estabilizando las gotas. Por tanto, por encima del 0.6 % en peso existe un exceso de estabilizante, y el tamaño de gota será el menor posible, alcanzándose el equilibrio entre la cantidad de sólido que se encuentra estabilizando la emulsión y la cantidad de sólido disperso en el medio.

La homogeneidad de la emulsión en cuanto al tamaño de gotas se puede medir mediante la desviación estándar de la distribución de tamaños de gota (Figura 0.21). En general, la emulsión es más homogénea al aumentar la concentración de emulsionante.

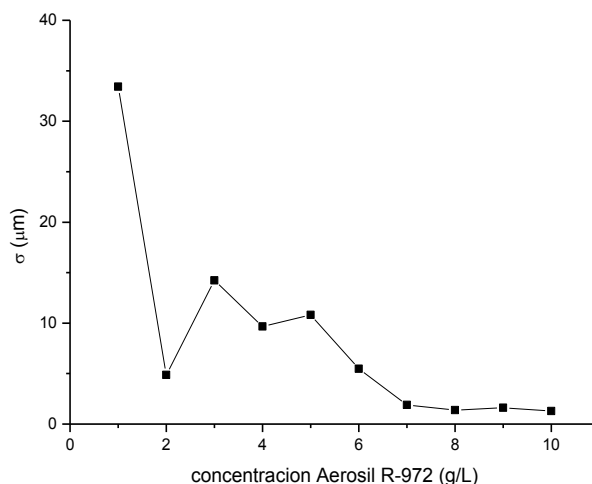


Figura 0.21.- Evolución de la desviación estándar de la distribución de tamaño de gotas con la concentración de surfactante

Valorando los datos obtenidos experimentalmente, se puede concluir que en el sistema que se ha estudiado, la cantidad mínima de surfactante es de 2 g/L, ya que se ha observado que la distribución de los diámetros de gota para las emulsiones con 1 g/L de emulsionante presentan un amplio rango de diámetros (Figura 0.22) y poca fracción de emulsión formada, por lo que con las presentes condiciones de trabajo se considera que la emulsión es metaestable.

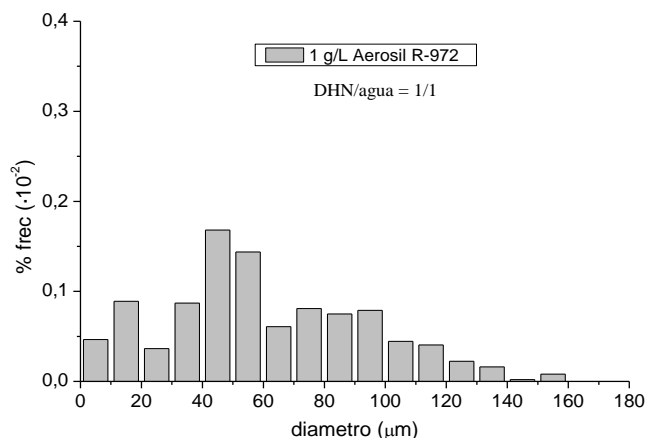


Figura 0.22.- EDS para $Q_s=1\text{g/L}$

La diversidad de tamaños de gota sugiere que los procesos de estabilización, como la coalescencia o el hinchamiento, están favorecidos (termodinámicamente) aunque la presencia del sólido en la interfase impide que la emulsión desaparezca ya que es cinéticamente estable.

Si la concentración de emulsificante es la cantidad mínima necesaria para formar emulsión estable (2 g/L), se observa una distribución de diámetros más homogénea (Figura 0.23), lo que se debe a los efectos de los procesos de estabilización de la emulsión (coalescencia, hinchamiento...).

Al aumentar la concentración de surfactante, comienza a formarse una capa más densa de recubrimiento en la interfase. Esta capa densa impide la coalescencia, por lo que las gotas grandes y las pequeñas (más estables termodinamicamente), no sufren hinchamiento debido a la barrera de sólido y se mantienen estables.

En el límite entre una capa densa y una capa densa con partículas libres en equilibrio, 6 g/L, todas las gotas tienden a un único tamaño (Figura 0.23). El exceso de emulsionante comienza a verse con 7 g/L y se aprecia una disminución brusca de los diámetros de gota Figura 0.24.

Se puede concluir que la zona de control de tamaño de gota es la comprendida entre (2 g/L) y (6 g/L).

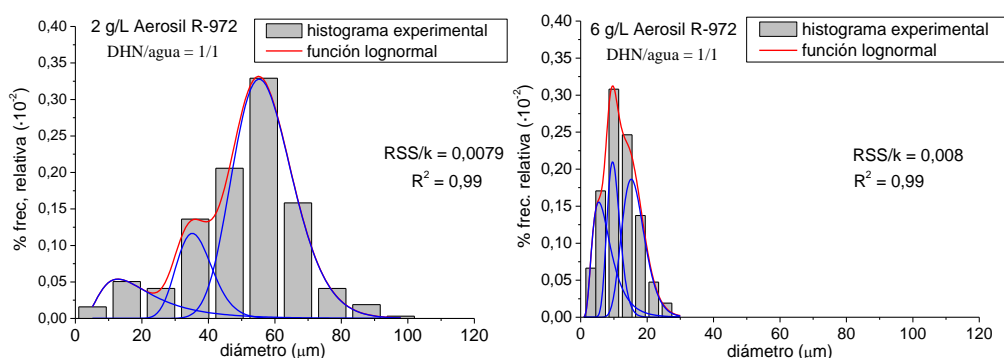


Figura 0.23.- EDS con capa de recubrimiento completa (2 y 6 g/L de Aerosil R-972)

Una vez alcanzada una concentración tal que la capa de sólido no admite más partículas, el exceso de estabilizante queda disperso en la fase continua (**Zona de exceso de estabilizante**) y se establece un equilibrio entre las partículas sólidas que forman la emulsión y el sólido disperso.

En esta zona, los diámetros medios calculados y los diámetros medio y de Sauter no se ven afectados por el aumento de la concentración de emulsificante. Las gotas son muy pequeñas, y han alcanzado el diámetro óptimo para las tensiones interfaciales a las que se ve sometida cada gota.

Sin embargo, la forma de la distribución indica un aumento en el apuntalamiento a medida que se incrementa la cantidad de emulsionante, disminuyendo la cola de la distribución, es decir, se hace más simétrica. En la Figura 0.24 se aprecia la tendencia de

los diámetros de las gotas hacia un valor medio del rango ($R = 12 \mu\text{m}$ para 7 g/L y $R = 5 \mu\text{m}$ para 10 g/L).

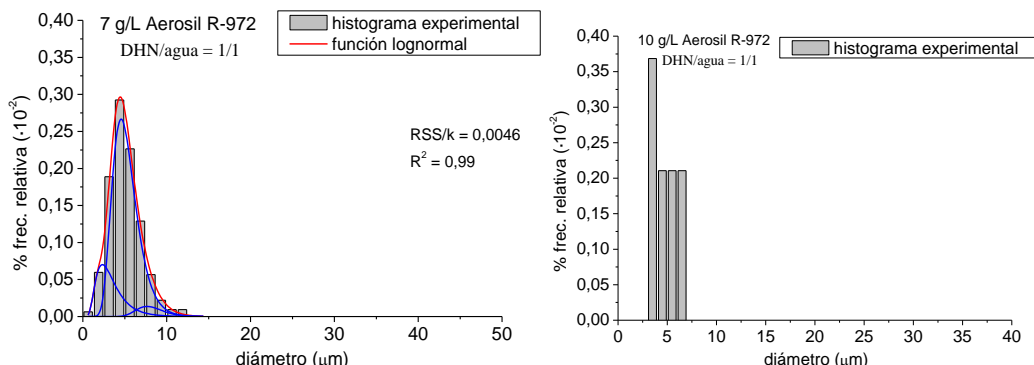


Figura 0.24.- EDS con exceso de emulsionante

Se considera que el exceso de surfactante disminuye la heterogeneidad de tamaños de gota, reduciendo todos los diámetros de gota a un diámetro mínimo que coincide con el diámetro medio del grupo de gotas.

Por otra parte, en los experimentos con reacción catalítica, interesa trabajar en la zona de control de tamaño de gota, ya que se pretende emplear la menor cantidad de catalizador, pero debe haber al menos la concentración mínima necesaria para formar la emulsión estable.

El estudio realizado con un equipo de ultrasonidos de 450 W se repite con un equipo de 750 W. Se pretende analizar si el efecto de la concentración de surfactante se ve influido por la potencia del equipo utilizado en la preparación de las emulsiones. Se utiliza para la formación de la emulsión un 20% de la potencia (750 W) durante 10 min, es decir, 90kJ.

En la Figura 0.25 se aprecia que las gotas no disminuyen notablemente de como ocurre al emplear el equipo de ultrasonidos de menor potencia, por otro lado, la emulsión con exceso de emulsificante (8 g/L) no presenta un único tamaño de gota (Figura 0.25). Estas diferencias se deben a la energía empleada, ya que una mayor energía (450 W, 25 %, 30 min = 202 kJ) proporciona una distribución más homogénea de tamaños y las gotas tienen diámetros menores comparadas con una preparación con menor energía (750 W, 20 %, 10 min = 90 kJ).

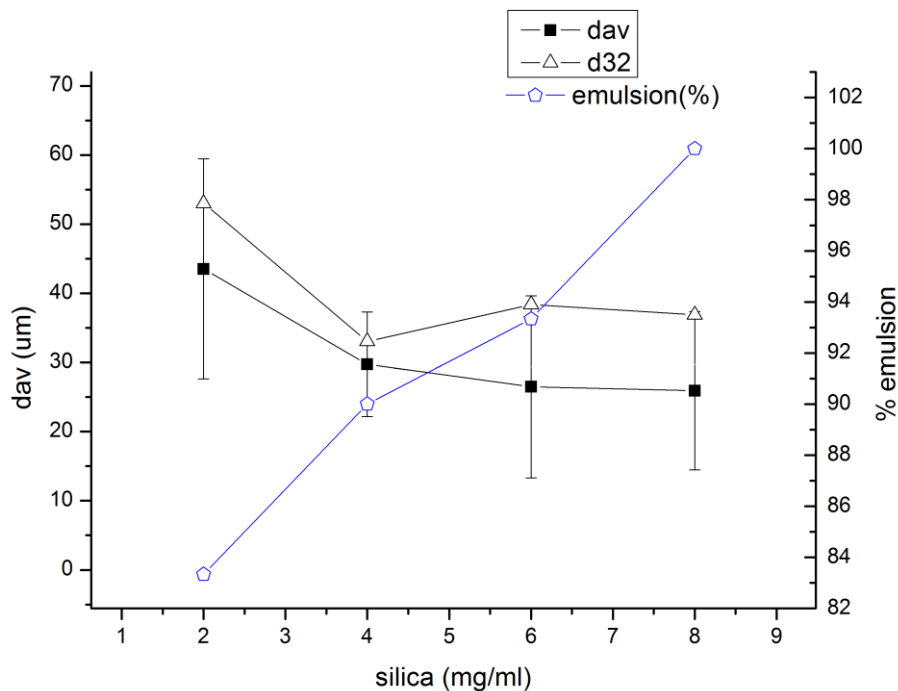


Figura 0.25.- Representación del d_{32} y del d_{av} en función de la cantidad de surfactante w/DHN (1:1) (750W, 20%, 10min)

3.1.F Proporción relativa agua-aceite

La variación de la relación entre el volumen de cada fase influye en las propiedades de la emulsión final formada, por lo que a continuación se estudia cómo afecta esta relación.

El porcentaje en volumen de fase acuosa en el bio-oil varía según las materias primas, aunque suele ser menor del 40%. La adición de agua hasta alcanzar un 50% o más de fase acuosa ofrece la ventaja de ser una proporción controlable y reproducible para la obtención de una emulsión estable.

En la mezcla de decalina y agua, empleada como sistema modelo para el estudio, se utiliza un ratio $DHN/w = 1$, es decir, un volumen igual de decalina que de agua. En la Figura 0.26 se muestra como a medida que aumenta la cantidad de agua destilada, manteniendo el volumen total constante, se forman gotas de diámetros mayores, disminuye la fracción de emulsión formada respecto al total del volumen, y disminuye la cantidad de agua dispersa respecto al agua total presente:

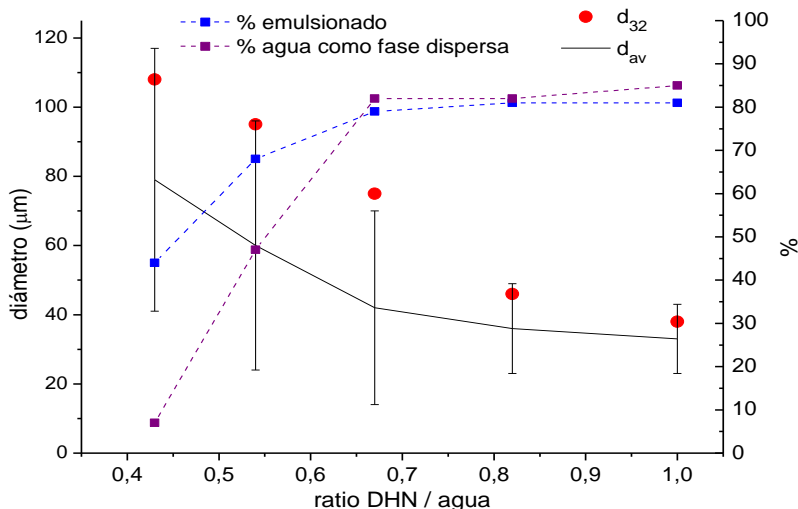


Figura 0.26.- Efecto de la relación agua/decalina en las propiedades de la emulsión

En la Figura 0.26 se muestra como al disminuir la cantidad de decalina que forma la fase continua, es decir, al aumentar la fracción libre de decalina, el volumen de emulsión es menor, por lo que existe una relación proporcional entre la cantidad de fase continua y la fracción de emulsión formada.

El volumen de agua que puede estar en el interior de la emulsión en forma de gotas, es decir, fase dispersa, está limitado por el volumen de la fase continua (decalina). Por lo que al disminuir el volumen de fase continua, la cantidad de fase dispersa máxima también disminuye. El agua que no forma parte de la emulsión como fase dispersa queda como fase libre. Es decir, la fracción de fase acuosa dispersa es proporcional a la fracción de emulsión formada.

A medida que la cantidad de fase continua de decalina es menor, las gotas de la fase dispersa están más próximas, lo que favorece los procesos de estabilización, como el hinchamiento, y aumenta el diámetro de Sauter y diámetro medio.

Las emulsiones con menos de un 60% de volumen de agua, ($o/w \geq 0.67$) forman la misma cantidad de emulsión medida como % emulsionado y la cantidad de agua contenida en la fase dispersa tampoco varían.

3.2. Transferencia de Materia

Durante la transferencia de masa se dan dos fenómenos simultáneos, difusión y convección. El transporte difusivo se debe a la diferencia entre la concentración de ambas fases, mientras que el convectivo lo causa la agitación.

En primer lugar se estudiará la contribución difusiva, comparando la velocidad de difusión en los dos sentidos: desde la fase libre hacia la fase dispersa y viceversa. Sometiendo el sistema a agitación, se determina la contribución convectiva para ambos sentidos de transferencia.

El cambio de concentración inicial del soluto y la concentración de surfactante son otras variables que se deben considerar como factores que mejoran o limitan la transferencia.

Para el estudio se emplea GTA, que se caracteriza por ser insoluble en la fase orgánica, lo que ayuda a determinar la velocidad de transferencia del compuesto desde la fase alimentada en el reactor (fase libre) hacia el interior de las gotas de la emulsión (fase dispersa), ya que no se quedará nada del compuesto en la fase continua.

3.2.A Estabilidad del GTA

La molécula de GTA es una cadena lineal de carbonos (hidrófoba) con grupos aldehídos en los extremos (hidrófilos), y tiene tendencia, sobretodo en bajas concentraciones, a adoptar una configuración cíclica, ya que por debajo del 8% se descompone espontáneamente en ácido glutárico, y en medio ácido está favorecida la forma cíclica (*Migneault et al., 2004*).

La forma lineal (I) es estable a 4°C y pH próximo a 5.5 (que es el pH normal para una disolución de GTA). Para pH entre 3 y 8 a temperatura ambiente, se establece el equilibrio, por lo que en condiciones normales, en la solución existirán ambos compuestos. El análisis de una muestra por espectroscopia UV presenta dos picos, uno a 280 nm debido a los grupos aldehídos libres y otro a 235 nm que se corresponde con el hemiacetal cíclico (compuesto IV de la Figura 0.27). En el GTA comercial, una solución al 50%, se tienen ambos compuestos, siendo la estructura mayoritaria la lineal (I) (*Kawahara et al., 1992*).

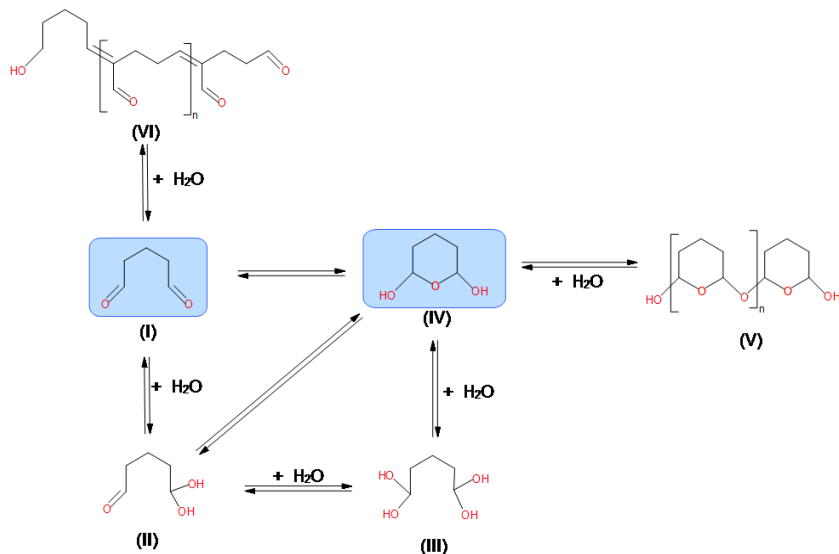


Figura 0.27: Esquema de descomposición del GTA

En el espectro UV se observa, para diferentes concentraciones de GTA habituales en las condiciones de trabajo, la presencia de ambas, la forma lineal y la cíclica. A concentraciones mayores de 0.01M sólo se aprecia el pico correspondiente al GTA lineal, mientras que para concentraciones inferiores, comienza a apreciarse un pico correspondiente al hemiacetal cíclico (ver Figura 0.28).

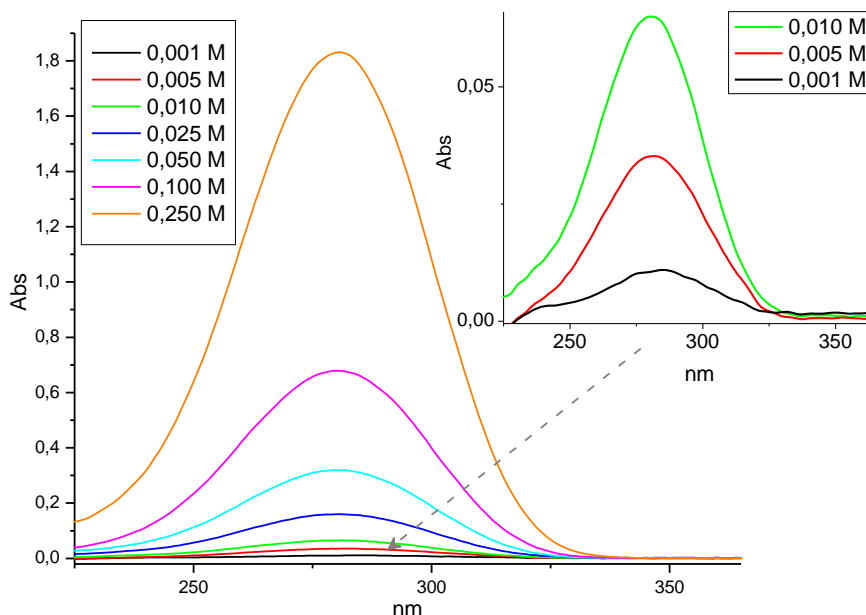


Figura 0.28: Espectro UV-visible del GTA a diferentes concentraciones

La estructura obtenida tras la polimerización insaturada (compuesto VI de la Figura 0.27) posee grupos aldehídos ramificados que pueden ser estabilizados al hidratarse.

Dicho polímero se obtiene en concentraciones elevadas (disoluciones de menos de 20% de agua), siendo la longitud de onda para el UV de 223.5 nm, propio de un enlace etilen conjugado con un grupo aldehído. Dicho compuesto, que puede tener también grupos cíclicos, ya que la estructura mostrada es la promedio, no se aprecia en los estudios experimentales realizados. El polímero del hemiacetal (compuesto V de la Figura 0.27) tampoco se observa en el UV, ya que se produce a altas concentraciones de GTA al igual que el crotonaldehído (con enlaces dobles conjugados con grupos aldehídos).

La estructura del GTA en el sistema es una mezcla de GTA lineal (compuesto I) y hemiacetal cíclico (compuesto IV) en una proporción que depende de la concentración del compuesto. Las estructuras (II) y (III) no se aprecian en el UV ya que el grupo alcohol absorbe a 177 nm y el equipo utilizado sólo mide hasta 190 nm.

La estructura (III) tiene absorbancia en el IR por lo que tampoco se aprecia en el UV. Mediante cromatografía de gases se observa que para el GTA en las concentraciones de trabajo (0.5M y 0.3M) la estructura presente es el GTA lineal (I), viéndose picos con tiempos de retención menores, pero en cantidades despreciables respecto a la estructura (I), por lo que se puede suponer que el reactivo es GTA lineal y que el resto de compuestos no están presentes o son inestables.

3.2.B Difusión

En primer lugar, se determinará si existe transferencia cuando el sistema no se somete a agitación, estudiando la difusión desde la fase dispersa y desde la fase libre.

1.1.1.6 Difusión desde la fase dispersa

El procedimiento a seguir se ha descrito previamente (Apartado 2.3.B). Las condiciones experimentales utilizadas son:

- la fase dispersa de la emulsión es una disolución acuosa (0.5M de GTA)
- la fase acuosa libre, que se añade a la emulsión tras su estabilización, es agua destilada

El resultado de la transferencia se muestra en la Figura 0.29, donde se representa la concentración de GTA en la fase libre, medida directamente por absorción de UV-vis. Hay que considerar que durante la inyección de la fase libre al fondo del vial existe una pequeña perturbación en el sistema, ya que a pesar de las precauciones tomadas, la adición genera una pequeña agitación en la zona de la emulsión inmediatamente próxima (donde se genera la nueva interfase emulsión - fase libre).

La emulsión presenta un perfil de concentración de GTA una vez comienza la transferencia (no hay equilibrio), por lo que la concentración se toma como la concentración promedio de toda la fase dispersa.

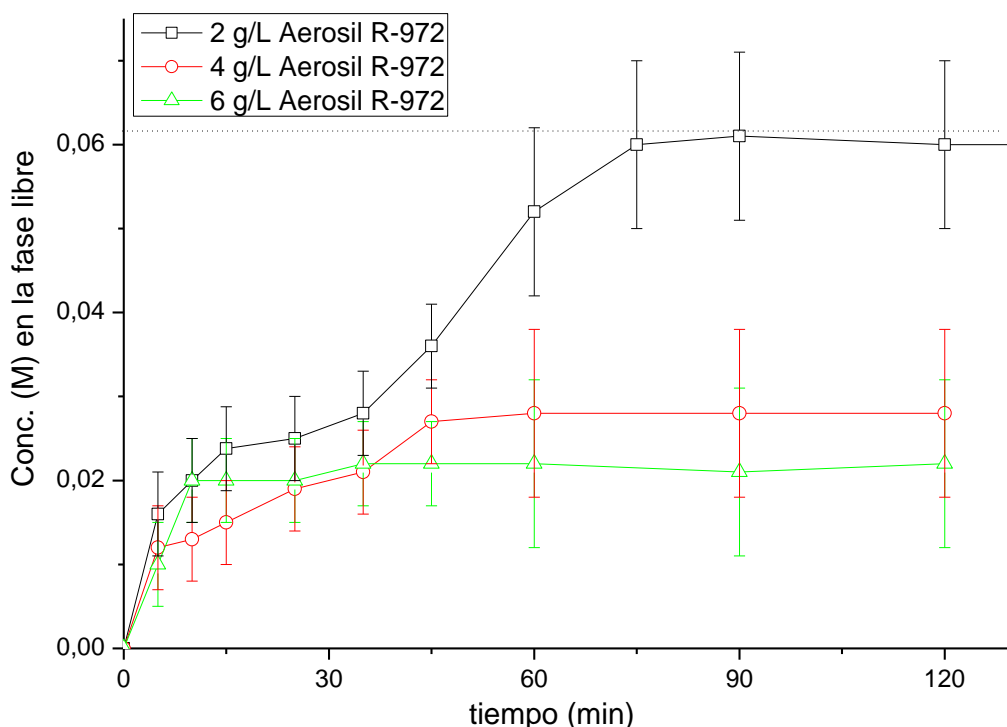


Figura 0.29: Difusión de GTA desde la fase dispersa a la fase de agua libre

Se aprecia que al aumentar la concentración de emulsionante, la velocidad de difusión disminuye. Puesto que se busca altas velocidades de transferencia del GTA, con la emulsión estable, se elige 2 g/L como la concentración de surfactante. Por debajo de este valor la emulsión no es reproducible, como se vio en el estudio de la emulsificación.

Cantidades mayores de emulsionante oponen una resistencia mayor a la transferencia debido a un impedimento físico (una capa mayor de sólido en la interfase), lo que se traduce en una menor concentración en la fase libre.

Durante la transferencia no sólo hay que estudiar la concentración del soluto en ambas fases, sino también el cambio que sufre la emulsión durante el proceso. La medida del volumen de agua libre al final de cada experimento, indica que no hay transferencia apreciable de agua, por difusión, entre las fases.

1.1.1.7 Difusión desde la fase libre

En estos experimentos, la emulsión se forma como en los de difusión desde fase dispersa comentados en el punto anterior, pero empleando como fase dispersa agua destilada y como fase libre, añadida tras formar la emulsión, se usa una disolución acuosa de GTA (0.5M).

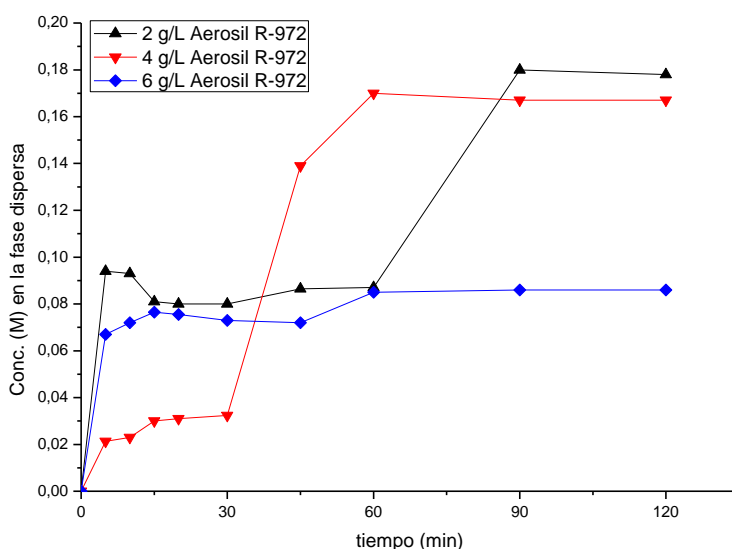


Figura 0.30.- Difusión de GTA desde la fase libre

Se aprecia en los datos obtenidos (Figura 0.30) que al igual que en el caso de difusión desde la fase dispersa, la concentración de equilibrio alcanzada en la fase hacia la que difunde el GTA es menor al aumentar la cantidad de surfactante. También se observa una alta velocidad inicial de difusión para las emulsiones con monocapa de recubrimiento completa (2 g/L de emulsionante) y para el caso de capa densa completa (multicapa formada por agregados de partículas, 6 g/L de emulsionante).

La mayor variación de la concentración se obtiene a los 5 minutos de difusión (Figura 0.30), por otra parte, considerando el error generado por la “turbulencia” producida al añadir la fase libre para que comience la difusión, se acepta como despreciable la variación del diámetro de gota durante el proceso.

1.1.1.8 Modelo cinético del proceso de difusión en la emulsión

Los diferentes potenciales químicos entre dos gotas, o una gota y la fase libre, se deben a la diferente concentración de GTA y al diferente tamaño de la gota. Se define el potencial químico (μ) de una gota con la Ec. 3.6 (Binks *et al.*, 1998):

$$\mu = \mu^0 + RT \cdot \ln X + \frac{2 \cdot \gamma \cdot V_m}{r} \quad \text{Ec. 3.6}$$

La ecuación anterior fue propuesta por Binks (Binks *et al.*, 1998) para el caso de “swelling” o “hinchamiento”, donde μ^0 es el potencial químico de referencia, X es la fracción molar de la fase móvil, V_m el volumen molar de la fase móvil, γ la tensión interfacial entre las dos fases de la emulsión y r es el radio de la gota. El término $2\gamma V_m/r$ corresponde a la denominada presión de Laplace y mide la presión ejercida por la curvatura de una superficie de una gota en equilibrio.

La presión Laplace es función de la tensión interfacial y el radio de la gota. Este término indica que la difusión del agua se realiza desde la gota mayor hacia la gota más pequeña, dando lugar al efecto “swelling” o “hinchamiento”. En el caso que aquí se trata, además del término de la presión de Laplace, también hay que considerar la diferencia de concentración del soluto (GTA).

De acuerdo a los resultados experimentales mostrados en la Figura 0.29 y Figura 0.30, el modelo de transferencia (ec. 3.7) debe incluir dos términos. El primer término corresponde a la etapa de difusión y el segundo tiene en cuenta la resistencia a la transferencia que opone el sólido situado en la interfase. Si se toma la difusión desde la fase dispersa hacia la fase libre, se obtiene:

$$\frac{dC_{GTA}^{wb}}{dt} = K_1 \cdot (C_{GTA}^{wb_1^*} - C_{GTA}^{wb}) + K_2 \cdot C_{GTA}^{wb} \cdot (C_{GTA}^{wb_2^*} - C_{GTA}^{wb}) \quad \text{Ec. 3.7}$$

Donde K_1 y K_2 son los coeficientes volumétricos de transferencia, C_{GTA}^{wb} es la concentración de GTA en la fase libre (“water bulk”), $C_{GTA}^{wb_1^*}$ es la concentración máxima alcanzable en la fase libre si sólo hubiera el efecto de gradiente de concentración entre las dos fases, $C_{GTA}^{wb_2^*}$ es la concentración máxima en la fase libre debida al efecto de la presión de Laplace entre gotas y la fase libre.

En el planteamiento del modelo de difusión (Ec. 3.7) se ha considerado que:

- Inicialmente las gotas más próximas a la fase libre transfieren por difusión GTA con una cinética de primer orden afectada por la ‘presión de Laplace’ ya que las partículas

sólidas disminuyen la tensión interfacial agua/aceite, favoreciendo la transferencia de masa a través de dicha interfase. Las gotas más alejadas de la interfase emulsión/fase libre, no se ven afectadas. El gradiente de concentración favorece una difusión de GTA desde las gotas más concentradas a las más diluidas.

- En un tiempo posterior al contacto inicial de la fase libre (sin GTA) con la emulsión, las gotas de la fase dispersa presentan un gradiente de concentración debido a la difusión del GTA para igualar los potenciales químicos de cada gota. Esta difusión presenta una resistencia debida al estabilizante sólido situado en la interfase (Aerosil R972), ya que forma una capa de recubrimiento sólida.

Asumiendo que ambos fenómenos no son simultaneos y que el término de resistencia es relevante solo tras un periodo inicial de inducción, se pueden integrar ambos términos por separado, obteniendo que:

$$C_{GTA}^{wb} = C_{GTA}^{wb_i^*} \cdot (1 - e^{-K_1 \cdot t}) + \frac{C_{GTA}^{wb_2^*}}{1 + e^{-\beta_2 \cdot (t - t_r)}} \quad \text{Ec. 3.8}$$

Donde t_r es el tiempo de retardo debido a la resistencia del sólido. El término β_2 representa el producto del coeficiente volumétrico de una etapa por la concentración máxima en la fase libre si sólo hubiera esa etapa:

$$\beta_i = K_i \cdot C_{GTA}^{wb_i^*} \quad \text{Ec. 3.9}$$

Además, el balance de materia supone la siguiente condición:

$$C_{GTA}^{wb^*} = C_{GTA}^{wb_1^*} + C_{GTA}^{wb_2^*} \quad \text{Ec. 3.10}$$

K_1 y K_2 son los coeficientes volumétricos de transferencia de materia para ambos fenómenos y tienen unidades de tiempo⁻¹. Por otro lado, K'_1 y K'_2 son los coeficiente de transferencia de materia.

$$K_i = K'_i \cdot a \quad \text{Ec. 3.11}$$

El área interfacial, a , se define como el área superficial dividida por volumen:

$$a = \frac{\text{area gota}}{\text{volumen gota}} \cdot \%_{disp,e} = \frac{\pi \cdot d_{32}^2}{\frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d_{32}^3} \cdot \%_{disp,e} = \frac{6 \cdot \%_{disp,e}}{d_{32}} \quad \text{Ec. 3.12}$$

El cálculo del área interfacial se realiza con los valores de diámetro medio ya que el valor promedio de área es mejor aproximación que el diámetro característico de Sauter,

debido a que en el cálculo del d_{32} se tienen más en cuenta a las gotas de mayor diámetro, dando un valor desplazado del valor medio.

La bondad del ajuste se calcula a partir del coeficiente de determinación (R^2):

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad \text{Ec. 3.13}$$

Donde SSE es la suma de residuos cuadrados y SST la suma de residuos totales, definidos como:

$$SSE = \sum (C_{A,exp} - C_{A,calc})^2 \quad \text{Ec. 3.14}$$

$$SST = \sum (C_{A,exp} - \overline{C_{A,exp}})^2 \quad \text{Ec. 3.15}$$

Donde $\overline{C_{A,exp}}$ es el valor medio de todas las medidas experimentales de concentración.

1.1.1.8.1 Difusión desde la fase dispersa

Para aplicar el modelo de transferencia al caso de difusión desde la fase dispersa. En primer lugar se calcula el área interfacial (ec. 3.12) a partir de los diámetros medios de las gotas (d_{av}) para cada tiempo y concentración de surfactante.

En la Figura 0.31 se ilustra la evolución del área interfacial incluyendo la barra de error relativo, en función del tiempo, para cada concentración de estabilizante empleada en el estudio de la difusión desde la fase dispersa. Estos resultados indican que la variación con el tiempo es despreciable, lo que corrobora que los diámetros característicos no cambian apreciablemente con el tiempo de difusión.

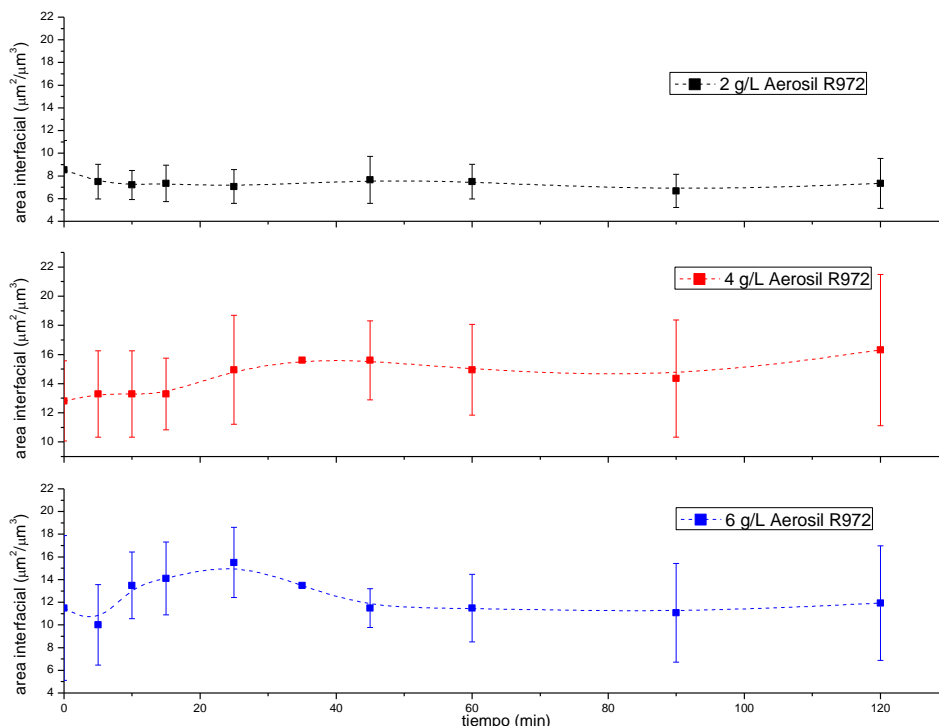


Figura 0.31.- Área interfacial durante la difusión desde la fase dispersa

El modelo teórico ajusta los datos experimentales a partir de la Ec. 3.8 para obtener la concentración en la fase libre, determinando los coeficientes volumétricos como función del área interfacial (Ec. 3.12) y considerando la ec. 3.9.

En total son 6 las variables a determinar, de las que:

- el área se calcula experimentalmente como promedio de las áreas calculadas para cada tiempo de difusión.
- el tiempo de retardo t_r toma como valor de inicio el tiempo en el que la concentración sufre un cambio brusco (Figura 0.29). Para 6 g/L se considera 0 al no haber dicho cambio de concentración.
- Para C_{GTA}^{wf*} se emplea la Ec. 3.10 y la concentración de equilibrio final conocida experimentalmente.

Por lo que:

Tabla 0.5.- Concentración de equilibrio y tiempo de retardo debido a la resistencia del sólido para la difusión desde la fase dispersa

Q_s (g/L)	t_r (min)	a ($\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$)	C_{GTA}^{wf*} (M)
2	45	6.4 ± 2	0.061
4	20	13.4 ± 3	0.028

6	0	10.7 ± 3	0.022
---	---	----------	-------

Se ajustan los datos experimentales y se determina la bondad de la regresión. Los valores obtenidos son:

Tabla 0.6.-Parámetros del ajuste de difusión desde la fase dispersa

Q_s (g/L)	t_r (min)	$C_{GTA}^{wf1}(M)$	$C_{GTA}^{wf2}(M)$	k_1 ($\mu m/min$)	k_2 ($\mu m/min \cdot M$)	R^2
2	50	0.025	0.036	0.025	0.600	0.998
4	27	0.012	0.017	0.035	0.600	0.986
6	0	0.009	0.013	0.020	0.700	0.957

Como se aprecia en la Figura 0.32 y en la Tabla 0.6, el modelo ajusta bien los valores experimentales.

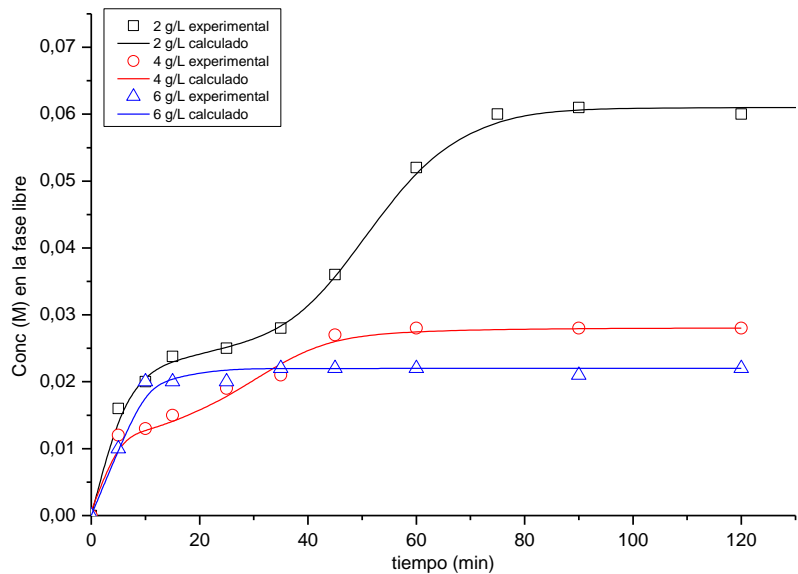


Figura 0.32.- Ajuste del modelo matemático de difusión desde la fase dispersa

El aumento de surfactante causa un incremento en la resistencia ejercida por la capa que recubre las gotas, por lo que el equilibrio entre las fases se establece con más diferencia de concentraciones entre las fases al haber más emulsionante. Este hecho se observa en la concentración alcanzada en la fase libre (Figura 0.32, Tabla 0.5). El coeficiente individual de transferencia k_1 tiene valores bajos (sobre 0.020-0.035 $\mu m/min$), comparado con k_2 (0.6-0.7 $\mu m/min \cdot M$) (Tabla 0.6).

El coeficiente global volumétrico es el producto del correspondiente coeficiente individual y el área interfacial en el momento considerado, siendo el área interfacial la misma para ambos términos de la ecuación de difusión.

Se puede concluir que la etapa de la difusión de primer orden es más lenta que la segunda etapa de difusión. Por tanto el efecto de resistencia que opone el sólido a la transferencia es menor que el efecto de disminución de la tensión interfacial.

El tiempo que tarda en comenzar la transferencia con resistencia del sólido (t_r) disminuye al aumentar la cantidad de emulsionante, lo que se debe a que la influencia del término se va imponiendo al término de difusión de primer orden (Tabla 0.6).

La concentración final de equilibrio de cada etapa de difusión para una emulsión no se puede comparar con la de otra emulsión de diferente concentración de surfactante, ya que la concentración de equilibrio final varía con la cantidad de sólido presente, por lo que se calcula el porcentaje de soluto difundido en cada etapa (término de la ecuación de difusión).

El porcentaje de GTA difundido con una cinética de primer orden (primer término de la ecuación de difusión) respecto de C_{GTA}^{wf*} se define como:

$$\% \left(C_{GTA}^{wf*} \right)_{dif,1} = \frac{C_{GTA}^{wf1*}}{C_{GTA}^{wf*}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.11}$$

Para la segunda etapa de difusión:

$$\% \left(C_{GTA}^{wf*} \right)_{dif,2} = \frac{C_{GTA}^{wf2*}}{C_{GTA}^{wf*}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.12}$$

Tabla 0.7.- Porcentaje de soluto difundido en cada etapa

Q_s (g/L)	$\% \left(C_{GTA}^{wf*} \right)_{dif,1}$	$\% \left(C_{GTA}^{wf*} \right)_{dif,2}$
2	40.8	59.2
4	41.1	58.9
6	40.9	59.1

Comparando el porcentaje que se difunde en cada etapa, se aprecia que la difusión de primer orden es aproximadamente el 41% del total transferido (Tabla 0.7), siendo este porcentaje independiente de la cantidad de sólido.

1.1.1.8.2 Difusión desde la fase libre

En el punto anterior, se ha analizado el modelo de difusión cuando el GTA se transfiere desde la fase dispersa. Sin embargo, es posible que la difusión en sentido opuesto no siga la misma cinética, por lo que se aplica el modelo descrito para la difusión desde la fase dispersa (Ec. 3.8) a los datos de difusión desde la fase libre (Ec. 3.18):

$$C_{GTA}^{wd} = C_{GTA}^{wd_1^*} \cdot (1 - e^{-K_1 \cdot t}) + \frac{C_{GTA}^{wd_2^*}}{1 + e^{-\beta'_2 \cdot (t - t_r)}} \quad \text{Ec. 3.18}$$

Donde C_{GTA}^{wd} es la concentración de GTA en la fase dispersa (agua), $C_{GTA}^{wd_1^*}$ es la concentración máxima alcanzable en la fase dispersa si sólo hubiera el efecto de gradiente de concentración entre las dos fases, $C_{GTA}^{wd_2^*}$ es la concentración máxima en la fase dispersa debida al efecto de la presión de Laplace entre gotas y la fase libre; t_r es el tiempo de retardo debido a la resistencia del sólido y β'_2 es un parámetro que representa el coeficiente volumétrico de una etapa por la concentración máxima en la fase dispersa si sólo existiese esa etapa:

$$\beta'_i = K_i \cdot C_{GTA}^{wd_i^*} \quad \text{Ec. 3.19}$$

Siendo K_i el coeficientes volumétricos de transferencia de la etapa "i".

Los resultados del ajuste de los datos experimentales a la ec. 3.18 se presentan en la Tabla 0.8:

Tabla 0.8.- Parámetros del ajuste de difusión desde la fase libre

Q_s (g/L)	t_r (min)	a ($\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$)	C_{GTA}^{wf*} (M)	$\% (C_{GTA}^{wf*})_{\text{dif},1}$	k_1 ($\mu\text{m}/\text{min}$)	k_2 ($\mu\text{m}/\text{min} \cdot \text{M}$)	R^2
2	75	6.6 ± 2	0.180	47.8	0.300	0.600	0.993
4	44	13.3 ± 2	0.170	17.6	0.017	0.600	0.999
6	52	15.9 ± 2	0.086	86.0	0.045	2.000	0.997

Se comprueba que el ajuste es bueno (Tabla 0.8), y por lo tanto el modelo es válido en ambos sentidos de la transferencia de GTA. Sin embargo, el porcentaje de soluto transferido debido a cada una de las etapas de la difusión varía con la concentración del emulsionante, al contrario de lo que ocurría en el modelo de difusión desde la fase dispersa.

Por otro lado, al igual que la transferencia en el sentido inverso, los valores de los coeficientes individuales de transferencia muestran que la primera etapa de difusión (con cinética de primer orden) es más lenta que la etapa afectada por la resistencia del sólido.

1.1.1.9 Efecto del sentido de la transferencia

Tomando los datos de difusión para 2g/L de emulsionante (representados en la Figura 0.29 y en la Figura 0.30), se calculan los moles transferidos de la fase concentrada a la diluida para las dos situaciones estudiadas (desde la fase dispersa, y en sentido inverso).

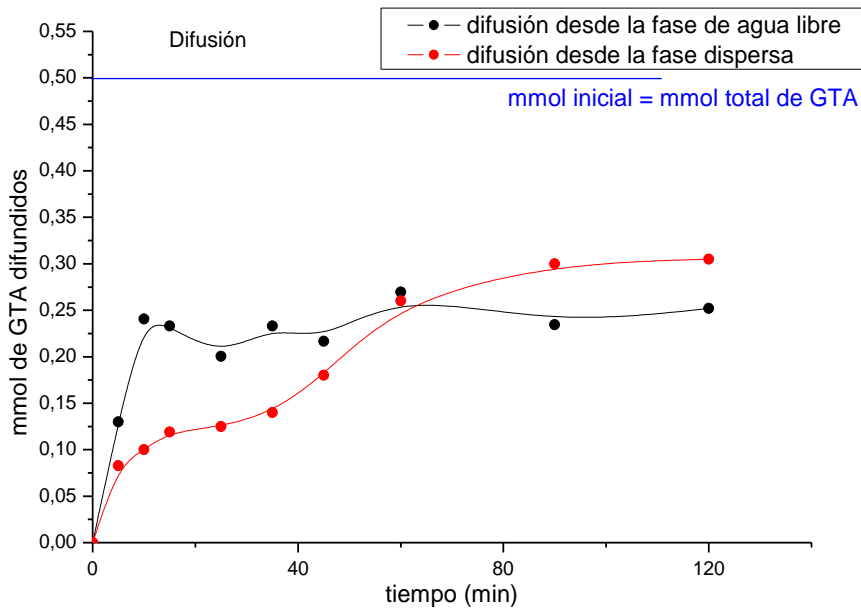


Figura 0.33.- moles transferidos por difusión según el sentido del transporte

Comparando los milimoles difundidos, en ambos sentidos de la transferencia de materia para 2g/L de surfactante, se aprecia que la cantidad de GTA difundido es aproximadamente el mismo (0.25 mmol y 0.30 mmol). Sin embargo, la difusión desde la fase dispersa es más lenta en la primera etapa de transferencia que en sentido contrario (Tabla 0.9, Figura 0.33).

Tabla 0.9.- Comparación de difusión en ambos sentido con 2g/L de emulsionante

fase concentrada	t _r (min)	a (μm ² /μm ³)	mmol difundidos	% difundido 1ª etapa	k ₁ (μm/min)	k ₂ (μm/min·M)
f. libre	75	6.6 ± 2	0.25	47.8	0.300	0.600
f. dispersa	50	6.4 ± 2	0.30	40.8	0.025	0.600

3.2.C Convección

La transferencia de materia es un proceso combinado de difusión y convección. Sin embargo el aporte debido a la convección no se puede estudiar por separado ya que la difusión no desaparece al agitar el sistema para que exista convección, por lo que el efecto de la convección es la diferencia entre la transferencia total de materia y la transferencia debida a la difusión.

Para comprobar el efecto de la cantidad de estabilizante en la transferencia, se repiten los experimentos llevados a cabo para difusión, pero en lugar de mantener en reposo el sistema durante el tiempo de contacto de la fase libre con la emulsión, se aplica una agitación magnética de 300 rpm. Esta velocidad de agitación permite la convección sin llegar a romper la estabilidad de la emulsión por la energía aplicada.

1.1.1.10 Convección desde la fase dispersa

La transferencia de materia con convección desde la fase dispersa implica un fenómeno de regeneración de gotas debido a la agitación.

El proceso comienza con una disminución del volumen de la fase dispersa, que es el efecto macroscópico de la rotura de gotas, incorporando la fase acuosa de las gotas a la fase libre. Transcurrido más tiempo, se forman nuevas gotas con el agua de la fase libre que se incorporan a la emulsión, de forma que el volumen de la fase dispersa aumenta.

El comportamiento descrito se aprecia en la Figura 0.34, donde se representa el porcentaje de volumen perdido frente al tiempo de transferencia de materia. La disminución del volumen de la fase dispersa llega hasta ~9% y ~6% del volumen inicial, para 2 g/L y 4 g/L de Aerosil R-972, respectivamente.

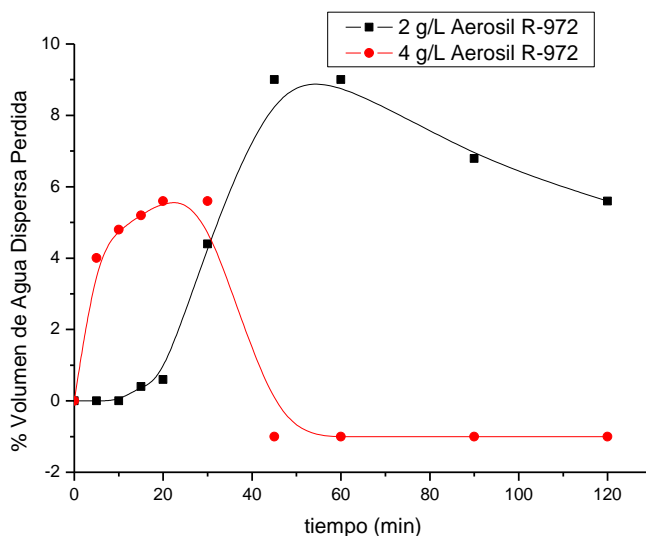


Figura 0.34: Porcentaje de volumen de fase dispersa perdida durante la convección/difusión

La agitación provoca un aumento de energía en el medio, que rompe el equilibrio entre las gotas de la emulsión generando los fenómenos de estabilización que se llevan a cabo para restablecer el equilibrio entre las gotas de la emulsión y la región de la fase libre que forma la interfase. Posteriormente, tras un periodo de agitación, la energía acumulada es tal que se produce la formación de nuevas gotas a partir del agua procedente de la fase libre y que se incorporan a la fase dispersa, pasando de ser un fenómeno de transferencia de masa a ser una mezcla. Las gotas que desaparecen (se rompen formando parte de la fase libre) dejan estabilizante disperso en el medio. Las nuevas gotas que se forman por la agitación emplean el surfactante que se encuentra disperso, de forma que, cuando existe más emulsionante en el medio, la formación de gotas se produce más rápido que en caso de poca concentración de emulsionante.

El diámetro de las gotas (Figura 0.35) disminuye cuando comienza la perdida de agua en la fase dispersa, lo que refuerza la hipótesis de “swelling” (ref) aplicada a este sistema. Posteriormente, el diámetro de Sauter se mantiene constante cuando el fenómeno comienza a ser una mezcla de fases.

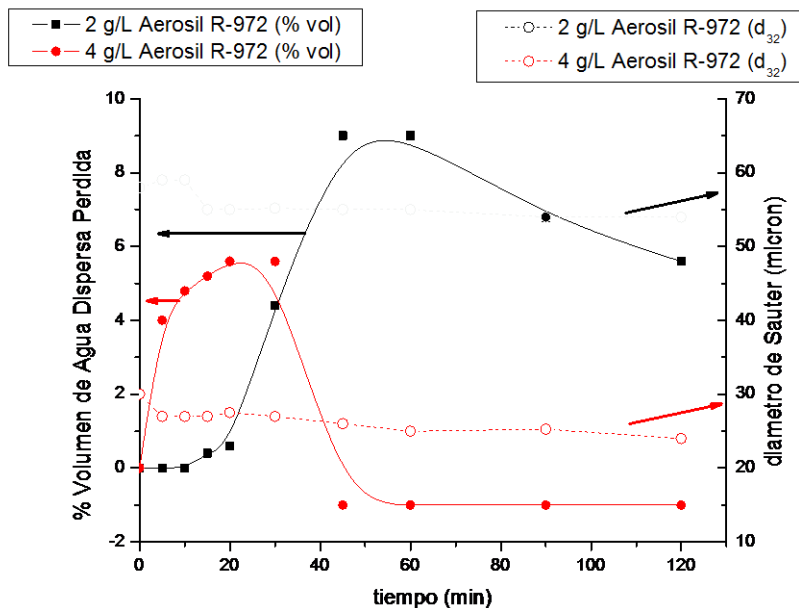


Figura 0.35: Variación de volumen y diámetro de gotas durante la transferencia

La transferencia es más rápida cuanto menos surfactante hay en el medio (Figura 0.36), sin embargo, al tiempo que comienzan a formarse nuevas gotas de agua, se produce un cambio en la velocidad de transferencia debido al fenómeno de mezcla de fases.

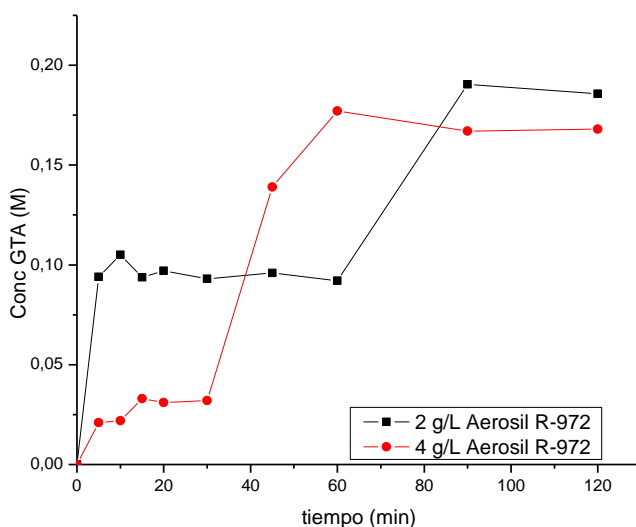


Figura 0.36: Transferencia desde la fase dispersa en función del tiempo (300rpm)

1.1.1.11 Convección desde la fase libre

Comparando los milimoles transferidos (calculados como en el caso de la difusión) desde la fase libre a la dispersa y viceversa, se aprecia que la velocidad de transferencia desde la fase dispersa es mayor que en sentido contrario (Figura 0.37).

Cabe destacar, que debido a la agitación, se produce una mezcla de fases a partir de un determinado tiempo. El cambio brusco de la velocidad de transferencia puede deberse al momento en el que comienza a existir la mezcla.

El tiempo que tarda en producirse la mezcla es menor cuando la fase libre es la concentrada (Figura 0.37). Una posible causa de esta diferencia en los tiempos que tarda el sistema en ser una mezcla es que el GTA presente en la fase dispersa podría otorgar una mayor estabilidad a la emulsión.

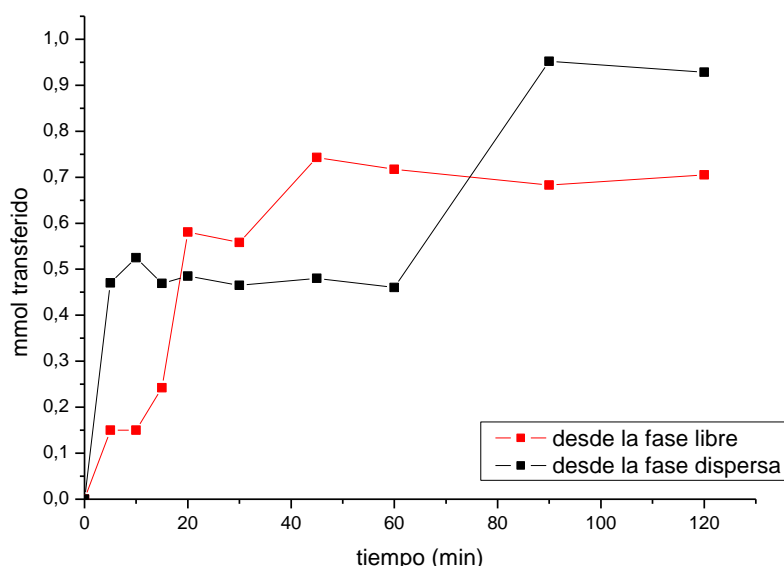


Figura 0.37: Transferencia de GTA en función del tiempo (300rpm)

3.2.D Efecto de la concentración de soluto

En el caso de transferencia de GTA desde la fase libre a la fase dispersa, con agitación magnética (300 rpm), se modifica la concentración inicial de GTA a 0.3M, para estudiar el efecto de la concentración inicial en la velocidad de transferencia, ya que la concentración en el reactor será menor que la empleada en los ensayos de transferencia.

Comparando los resultados de transferencia para las dos concentraciones de GTA en agua (0.5M y 0.3M) expresadas como milimoles transferidos a lo largo del tiempo (Figura 0.38), se puede concluir que la velocidad de transferencia es la misma, independientemente de la concentración inicial de soluto en el medio.

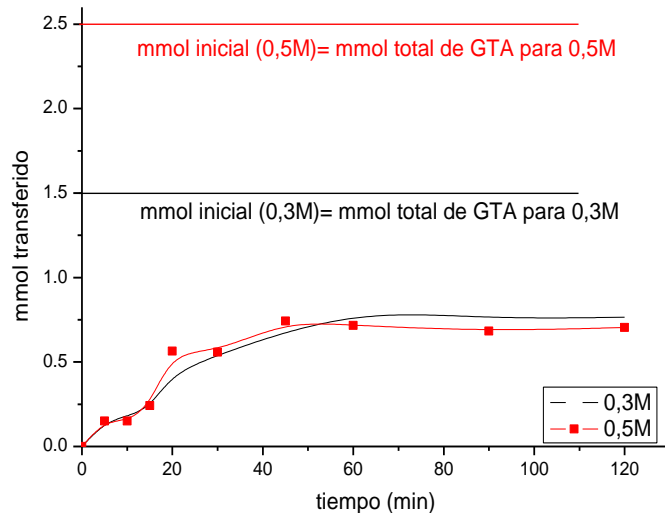


Figura 0.38: Efecto de la concentración inicial en la transferencia por convección

Considerando que la concentración inicial de GTA no afecta en la velocidad de transferencia y que para una misma cantidad (volumen) de fase dispersa, los milimoles de equilibrio en las gotas de agua es el mismo, se puede afirmar que la velocidad de transferencia calculada para cualquiera que sea la concentración inicial, es válida para cualquier otra concentración inicial. Además, la concentración (moles por unidad de volumen) límite de equilibrio en la fase dispersa para el soluto estudiado (GTA), es siempre la misma, independientemente de la concentración de la fase libre.

3.3. Test catalítico

Con el fin de evaluar la eficiencia de la formación de emulsiones en la conversión del reactivo de estudio, se realizan pruebas de reacción en el sistema emulsionado.

El método de preparación influye en la dispersión del metal, el tamaño del mismo y en la actividad final del catalizador. El método de síntesis de los catalizadores se describe en el apartado de Procedimientos experimentales (2.2.3).

3.3.A Reacción

El trabajo está enfocado a la investigación del refinado del bio-oil en un solo paso, lo que implica eliminar las etapas de separación y llevar a cabo las reacciones de mejora en un solo reactor. La reacción elegida para la valoración del método que se propone es la HDO, ya que es de las más importantes en el proceso de la bio-refinería.

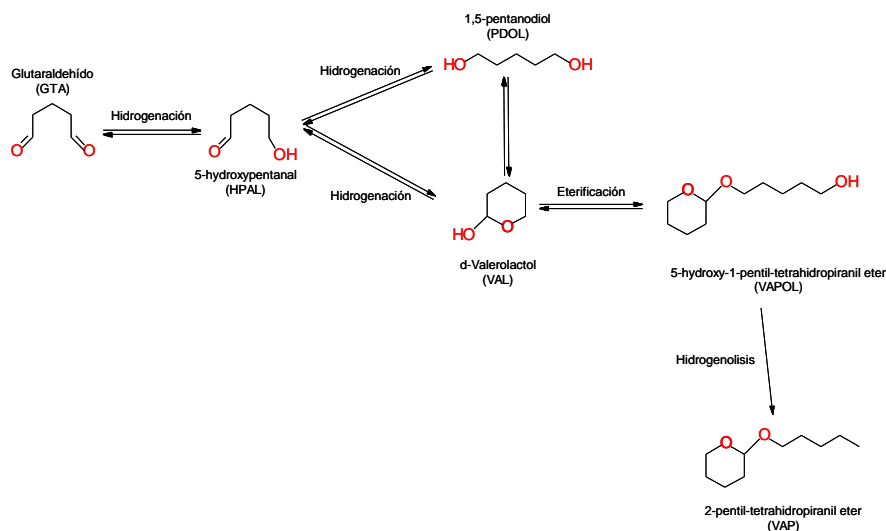


Figura 39: Hidrogenación y Eterificación del Glutaraldehído

Los aldehídos son uno de los compuestos mayoritarios presentes en la fracción líquida de la pirólisis de biomasa. La reacción de hidrogenación y eterificación del GTA produce 5-hidroxi-1-pentil tetrahidropiraniil éter, que es soluble en el aceite y puede dar lugar a 2-pentil-tetrahidropiraniil éter por hidrogenólisis.

Como catalizador de referencia se emplean nanohíbridos tipo Pd/NTC/SiO₂ ya que es el catalizador empleado en bibliografía (*Ruiz et al., 2011*), con 1% en peso de paladio sobre nanotubos tipo “singlewall” crecidos sobre un soporte de silica:

Se emplea, en todos los casos, 30 mg de catalizador en 15 mL de agua y 15 mL de DHN para realizar la activación del catalizador en el propio reactor y tras la activación, en atmósfera inerte de nitrógeno, se inyectan al fondo del reactor 5 mL de GTA en agua. La conversión a 200 psi, 100 °C y 3 horas de reacción es:

Catalizador	Conversión (%)
Janus con Pd en ambas caras	82
Janus con Pd en la cara apolar	2
nanohíbridos Pd/SWNT/SiO ₂	83
mezcla física de SWNT/SiO ₂ y Pd/SWNT	3

Tabla 0.8: Conversión de GTA con diferentes catalizadores según bibliografía

Como se observa de los resultados publicados, cuando la partícula Janus contiene paladio sólo sobre la cara apolar, el GTA a penas se convierte, al igual que ocurre cuando el catalizador es una mezcla física de SWNT/SiO₂ y Pd/SWNT. Este hecho puede explicarse debido a que el catalizador se localiza en la interfase, posicionando la cara apolar en contacto con el aceite (). El GTA, es prácticamente insoluble en la fase orgánica, por lo que se encuentra en el interior de las gotas que forman la emulsión, por lo que las moléculas del reactivo no están en contacto con el elemento activo del catalizador que se sitúa en la cara apolar.

Por otro lado, las partículas Janus con paladio en ambas caras y los nanohíbridos Pd/SWNT/SiO₂, dan una conversión en torno al 80%. Con estos catalizadores, el elemento activo, paladio, entra en contacto con el GTA que se encuentra en la fase acuosa, y de esta manera puede tener lugar la catálisis de la reacción.

Considerando la concentración de catalizador empleada (1mg/mL (agua+decalina), es decir, 0.1%wt), se emulsionan dos sistemas, uno con partículas Janus y otra con nanohíbridos. La emulsión formada es mayor con nanohíbridos, además de integrar más

agua como parte de la emulsión, a pesar de emplear el doble de tiempo en la sonicación del vial con partículas Janus.

Catalizador	Fracción de agua dispersa	Fracción de emulsión formada
Janus con Pd en ambas caras	~ 40 %	~ 45 %
nanohíbridos Pd/SWNT/SiO ₂	~ 90 %	~ 60 %

Tabla 0.9: Comparación entre la emulsión formada por partículas Janus y por nanohíbridos

Considerando las conversiones y las emulsiones formadas por los catalizadores mencionados, se toma como objetivo mejorar el sistema con nanohíbridos.

El estudio realizado para la hidrogenación de 5 mL de una disolución acuosa de GTA (0.3M) en un reactor de alta presión (a 200 psi y 100 °C) en presencia de 30 mL de emulsión formada por decalina/agua en relación 1/1 y empleando 60 mg de nanohíbridos (5% Pd/SWNT/SiO₂) como catalizador, muestra el comportamiento que se aprecia en la Figura 3.26:

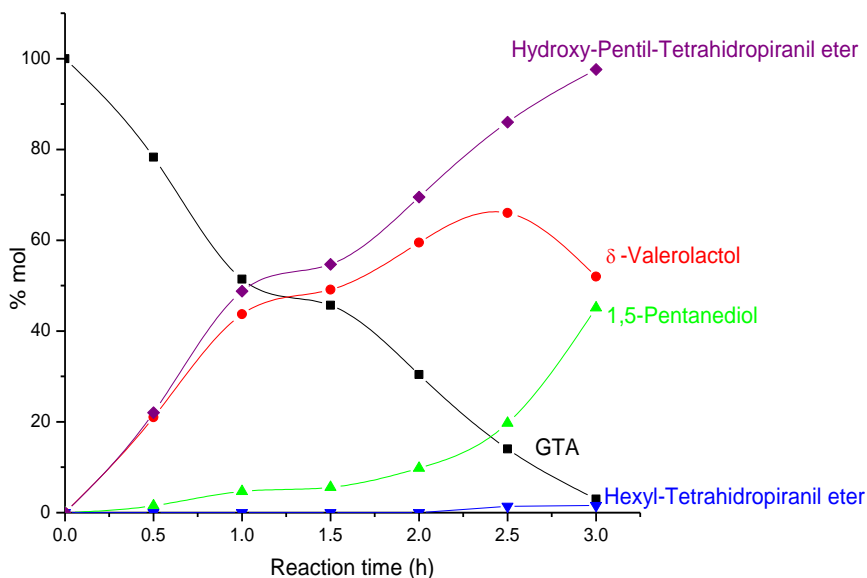


Fig. 0.28: Cinética de hidrogenación del GTA con 5% Pd/SWNT/SiO₂.

Se observa que la conversión de GTA al cabo de 3 horas de reacción es cercana al 100%, y que el producto con mayor selectividad es el Hidroxi-Pentil-Tetrahidropiranyl éter; seguido del δ -valerolactol. Se puede observar también, que después de dos horas de reacción, el δ -valerolactol empieza a su vez a reaccionar, por lo que su conversión se ve disminuida y el 1,5-Pentanodiol aumenta significativamente su conversión.

4. Conclusiones

La reacción de hidrogenación (HDO) en el refino de bio-oil ha de optimizarse mediante una sola etapa, en la cual, las fases acuosa y orgánica no se han separado previamente. Con esta mejora, se disminuye el número de etapas en el proceso de refinado, y con ello, el tiempo empleado, a la vez que se hace más económicamente viable.

Con el fin de mejorar la transferencia de productos entre ambas fases aumentando el área interfacial, se forma una emulsión que será estabilizada por sólidos que son más fácilmente recuperables que los emulsionantes tradicionales.

La reacción en la emulsión ocurre en la interfase donde se localiza el catalizador, por lo que se pretende que el sólido actúe de surfactante y catalizador al mismo tiempo.

4.1. Formación de emulsiones

El tamaño de gota varía cuando se cambia el disolvente empleado como fase continua en la emulsión. La concentración de surfactante tiene un efecto más marcado cuando la fase continua es decalina.

La presencia de componentes orgánicos en la fase acuosa afecta a la forma de la distribución de tamaños de gota, pero no modifica los diámetros medios, ni el diámetro de Sauter, ni fracción de emulsión formada.

Aunque la cantidad de surfactante utilizado como emulsionante es un factor importante (al aumentar la cantidad de surfactante, disminuye el diámetro de gota), el equipo usado es más influyente en la emulsión obtenida.

Un aumento de la energía aplicada conlleva la disminución de tamaño de las gotas pequeñas en mayor cuantía que en las gotas de mayor tamaño. El efecto es más acusado con aumento del porcentaje de potencia que con el incremento del tiempo de formación de la emulsión.

Para comparar resultados, se debe emplear el mismo equipo, amplitud de potencia y tiempo para todas las emulsiones a estudiar. El tiempo de residencia en el equipo de ultrasonidos es elevado para mejorar la distribución de tamaños de gota. La amplitud de potencia se establece cercana al mínimo para no dañar el catalizador, y evitar posibles errores de reproducción de emulsión por pequeños cambios en el tiempo de residencia.

A bajas cantidades de fase orgánica, la fracción de emulsión formada y la fracción de agua como fase dispersa son pequeñas, las gotas son grandes y la distribución no es homogénea, es decir, todos los tamaños de gota son igual de probables. La distribución se va haciendo más aguda, de manera que casi todas las gotas tienen un único diámetro cuando la relación entre los volúmenes tiende a 1, las gotas se hacen más pequeñas y la fracción de emulsión es mayor.

Para una misma cantidad de energía por unidad de volumen, la fracción de emulsión disminuye al aumentar el volumen total de la mezcla, dando lugar a gotas con una distribución de tamaño menos uniforme, siendo el diámetro de Sauter el mismo.

4.2. Transferencia de materia

4.2.A Difusión

Los diámetros característicos de gotas en la emulsión se mantienen prácticamente constantes. La distribución de diámetros varía ligeramente su forma, lo que indica que la difusión no afecta la estabilidad de la emulsión.

La difusión se divide en dos etapas, una primera de orden 1 favorecida por la disminución de la tensión interfacial debida al sólido y una segunda etapa influida por la resistencia que opone el sólido a la transferencia.

Las diferencias cinéticas entre la difusión desde la fase libre y la difusión desde la fase dispersa se resumen como sigue:

1.-Cantidad transferida de GTA

- La cantidad de GTA difundido total es independiente de cuál es la fase concentrada y cual la diluida.

- En la primera etapa de difusión desde la fase dispersa se transfiere un 40% del soluto total transferido, independientemente de la cantidad de emulsionante. En la difusión en sentido contrario no se aprecia una tendencia clara.

2.- Los coeficientes de difusión:

- Primer término: prácticamente independiente de la cantidad de emulsionante con difusión desde la fase dispersa, mientras que en sentido inverso disminuye a partir de capa de recubrimiento completa ($\theta > 1$, $Q_s > 2 \text{ g/L}$).

La velocidad de difusión debida al primer término es menor con transferencia desde la fase dispersa que en sentido contrario.

- Segundo término: Es mayor con capa de recubrimiento densa completa ($\theta \gg 1$, $Q_s \geq 6 \text{ g/L}$) siendo el efecto mayor para difusión desde la fase libre.

Comparando la difusión entre las fases en ambos sentidos, se puede decir que se alcanza antes el equilibrio cuando la transferencia se da desde la fase de agua libre hacia la fase dispersa.

4.2.B Convección

Cuando la transferencia se lleva a cabo con agitación, la velocidad de transferencia es más rápida que la velocidad de difusión, por lo tanto esta última se puede despreciar.

Estudiando la difusión y la transferencia global (difusión y convección) de un soluto desde una fase libre a las gotas y viceversa se aprecia que una mayor cantidad de emulsionante implica una difusión más lenta, por lo que se establece que la concentración de surfactante (catalizador de la reacción) ha de ser la menor cantidad con que la emulsión es estable, que en el presente estudio (Aerosil R-972 ; agua/decalina = 1/1) es 2 g/L.

Cuando existe agitación en el medio, se aprecia un efecto de intercambio de agua entre las fases. La transferencia de GTA desde la fase dispersa se ve menos afectada por el intercambio de agua en transferencia desde la fase libre.

La velocidad de transferencia calculada para cualquiera que sea la concentración inicial, es válida para cualquier otra concentración inicial.

4.3. Test catalítico

Se ha comprobado que los catalizadores estudiados en bibliografía (nanohíbridos tipo Me/NTC/SiO₂ (*Crossley et al., 2010; Ruiz et al., 2011*)). Son capaces de formar emulsión y ser activos en la reacción.

Se ha comprobado que la implementación de emulsiones tipo “Pickering” favorece significativamente la reacción, aumentando la conversión del reactivo estudiado.

5. Anexos

5.1. Propiedades de sustancias químicas

5.1.A Aerosil R 972

El Aerosil R 972 es una silica pirogénica (“fumed”) hidrofóbica que se obtiene como resultado del tratamiento de silica pirogénica hidrofílica con dimetildiclorosilano. Las propiedades se resumen la siguiente tabla (Tabla 5.10):

Propiedades y métodos	Unidades	Valor
Estado físico		sólido
Color		blanco
Área superficial específica (BET)	m ² /g	110 ± 20
Contenido en carbón	%wt.	0.6 – 1.2
Tamaño de partícula primaria medio	nm	16
Densidad compactada (valor aprox.) según DIN EN ISO 787/11, agosto 1983	g/L	aprox. 50
Humedad 2 horas a 105°C	%wt.	≤ 0.5
Pérdida por ignición 2 horas a 1000°C, basado en el material seco (2 horas a 105°C)	%wt.	≤ 2
pH en dispersión del 4%		3.6 – 4.4
Contenido SiO ₂ basado en el material de ignición	%wt.	≥ 99.8

Tabla 5.10.- Propiedades del Aerosil R972

La modificación estructural que le confiere a la silica la hidrofobicidad se muestra en la Figura 5.1 y las aplicaciones comerciales son diversas, entre las que se encuentran: gomas y sellantes de silicona, pinturas, revestimientos, tintas de impresora y toner, adhesivos y fitosanitarios.

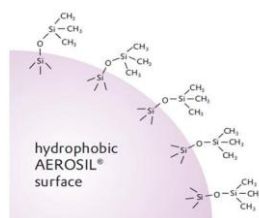


Figura 40.- Superficie de Aerosil hidrofóbico

5.1.B Decalina

La decalina o decahidronaftaleno es un hidrocarburo bicíclico de fórmula molecular $C_{10}H_{18}$ y número CAS 91-17-8. Es utilizada como solvente orgánico. Puede encontrarse como dos formas estereoisoméricas.

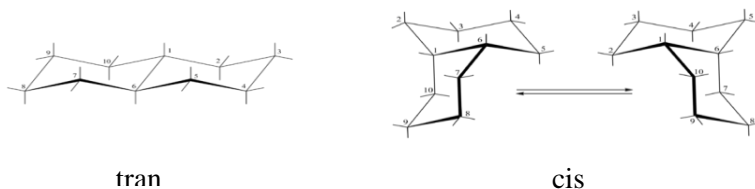


Figura 41.- Estructura de la trans-decalina y cis-decalina

En la trans-decalina los anillos se encuentran unidos mediante los carbonos 1 y 6 en posición trans (por enlaces equatoriales). Presenta una estructura rígida y mayor estabilidad que la cis-decalina (un enlace equatorial y uno axial). La estructura cis es más flexible, presentando un equilibrio conformacional, pudiendo interconvertirse en su enantiómero. La decalina empleada a lo largo de este trabajo es una mezcla de ambos estereoisómeros, siendo sus propiedades:

Propiedades y métodos	Unidades	Valor
Estado físico		liquido higroscópico
Color		incoloro
Peso molecular	g/mol	138.25
Punto de ebullición	°C	189-191
Punto de fusión	°C	- 125
Punto de inflamación - <i>copa cerrada</i>	°C	57.2
Densidad relativa (25°C)	g/cc	0.896
Coefficiente de reparto n-octanol/agua log P_{ow}		4.79
Densidad de vapor (<i>aire =1</i>)		4.77
Presión de vapor	hPa	988 (188 °C) 56 (92 °C)
Umbral de olor	ppm	100
Solubilidad en agua		inmiscible

Tabla 5.11.- Propiedades de la decalina

5.1.C Glutaraldehido

El glutaraldehido es un compuesto de la familia de los aldehídos con número CAS 111-30-8. La estructura y estabilidad de esta cadena lineal de carbonos se describe en el 3.2.A y sus propiedades son las que siguen:

Propiedades y métodos	Unidades	Valor
Estado físico		liquido
Color		incoloro
Olor		picante (manzanas pochadas)
Peso molecular	g/mol	100.12
Punto de ebullición	°C	101
Punto de fusión	°C	-21
Punto de inflamación - <i>copa cerrada</i>	°C	-
Densidad relativa (25°C)	g/cc	1.106
Coefficiente de reparto n-octanol/agua log P _{ow}		-0.264
Densidad de vapor (<i>aire =1</i>)		3.46
Presión de vapor	hPa	20 (a 20°C)
Umbral de olor	ppm	0.04
Solubilidad en agua		soluble

Tabla 5.12.- Propiedades del glutaraldehido

Bibliografía

BACHINGER, A.; KICKELBICK, G. (2010) Pickering emulsions stabilized by anatase nanoparticles. **Monatshefte Fur Chemie**, v. 141, n. 6, p. 685-690.

BANCROFT, W. D. (1912a) The theory of emulsification II. **Journal of Physical Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 345-372.

BANCROFT, W. D. (1912b) The theory of emulsification. I. **Journal of Physical Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 177-233.

BANCROFT, W. D. (1912c) The theory of emulsification. III. **Journal of Physical Chemistry**, v. 16, n. 6, p. 475-512.

BANCROFT, W. D. (1913) The theory of emulsification, V. **Journal of Physical Chemistry**, v. 17, n. 6, p. 501-519.

BANCROFT, W. D. (1915) The theory of emulsification VI. **Journal of Physical Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 275-309.

BINKS, B. P. (2002), Particles as surfactants - similarities and differences. **Curr. Opin. Colloid & Interface Sci.**, v. 7, p. 21.

BINKS, B. P.; CLINT, J. H. (2002) Solid wettability from surface energy components: Relevance to pickering emulsions. **Langmuir**, v. 18, n. 4, p. 1270-1273.

BINKS, B. P. et al. (1998) Kinetics of swelling of oil-in-water emulsions. **Langmuir**, v. 14, n. 19, p. 5402-5411.

BINKS, B. P.; HOROZOV, T. S. (2005) Aqueous Foams Stabilized Solely by Silica Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 4.

BINKS, B. P.; LUMSDON, S. O. (2000a) Effects of oil type and aqueous phase composition on oil-water mixtures containing particles of intermediate hydrophobicity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, n. 13, p. 2959-2967.

BINKS, B. P.; MURAKAMI, R. (2006) Phase inversion of particle-stabilized materials from foams to dry water. **Nature Materials**, v. 5, p. 5.

BINKS, B. P. et al. (2005) Temperature-Induced Inversion of Nanoparticle-Stabilized Emulsions. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 4.

BINKS, B. P.; PHILIP, J.; RODRIGUES, J. A. (2005) Inversion of Silica-Stabilized Emulsions Induced by Particle Concentration. **Langmuir**, v. 21, p. 7.

BINKS, B. P.; RODRIGUES, J. A. (2005) Inversion of Emulsions Stabilized Solely by Ionizable Nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, p. 4.

BINKS, B. P.; WHITBY, C. P. (2004) Silica Particle-Stabilized Emulsions of Silicone Oil and Water: Aspects of Emulsification. **Langmuir**, v. 20, p. 8.

BRIDGWATER, A. V. (2012) Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, n. 0, p. 68-94.

CROSSLEY, S. et al. (2010) Solid Nanoparticles that Catalyze Biofuel Upgrade Reactions at the Water/Oil Interface. **Science**, v. 327, n. 5961, p. 68-72.

DEMIRBAS, A. (2010) **Biorefineries: For Biomass Upgrading Facilities**. London: Springer. ISBN 978-1-84882-721-9.

DICKINSON, E. (2010) Food emulsions and foams: Stabilization by particles. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 15, n. 1-2, p. 40-49.

ED DE JONG, A. H., PATRICK WALSH AND. MARIA WELLISCH. (2012) **Biorefineries. Value Added Products from. Biorefineries – Biobased Chemicals**. Implementing Agreement on Bioenergy Task 42 Biorefinery24-02-2012, p.36.

EMEKWURU, N. G. (2012) **Hydrodynamics - Theory and Model. Using the General Gamma Distribution to Represent the Droplet Size Distribution in a Spray Model**. ZHENG, J.-H.

FARIA, J.; RUIZ, M. P.; RESASCO, D. E. (2010) Phase-Selective Catalysis in Emulsions Stabilized by Janus Silica-Nanoparticles. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 352, n. 14-15, p. 2359-2364.

FINKLE, P.; DRAPER, H. D.; HILDEBRAND, J. H. (1923) The theory of emulsification. **Journal of the American Chemical Society**, v. 45, p. 2780-2788.

FRELICHOWSKA, J.; BOLZINGER, M. A.; CHEVALIER, Y. (2009) Pickering emulsions with bare silica. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 343, n. 1-3, p. 70-74.

GAUTIER, F. et al. Pickering emulsions with stimuable particles: from highly- to weakly-covered interfaces. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, n. 48, p. 6455-6462, 2007.

GILLESPIE, T. Factors affecting the uniformity of drops in creamed emulsions produced by limited coalescence. **Journal of Physical Chemistry**, v. 62, n. 10, p. 1303-1306, 1958 1958.

GONZALEZ-TELLO, P. et al. A modified Nukiyama-Tanasawa distribution function and a Rosin-Rammler model for the particle-size-distribution analysis. **Powder Technology**, v. 186, n. 3, p. 278-281, Sep 10 2008.

HEMSTOCK, S. **The Biomass Assessment Handbook**. Routledge, 2006. 296 ISBN 1-84407-285-1.

HOLLINGSWORTH, K. G.; JOHNS, M. L. Measurement of emulsion droplet sizes using PFG NMR and regularization methods. **Journal of colloid and interface science**, v. 258, n. 2, p. 383-389, Feb 15 2003.

HUBER, G. W.; DUMESIC, J. A. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. **Catalysis Today**, v. 111, n. 1-2, p. 119-132, 2006.

JAFARI, S. M.; ASSADPOOR, E.; Y. HE, B. B. Re-coalescence of emulsion droplets during high-energy emulsification. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 12, 2008.

JURADO, E. et al. Estimation of the distribution of droplet size, interfacial area and volume in emulsions. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 295, p. 8, 2007.

KAWAHARA, J. et al. The structure of glutaraldehyde in aqueous-solution determined by ultraviolet-absorption and light-scattering. **Analytical Biochemistry**, v. 201, n. 1, p. 94-98, Feb 14 1992.

KLINK, I. M.; PHILLIPS, R. J.; DUNGAN, S. R. Effect of emulsion drop-size distribution upon coalescence in simple shear flow: A population balance study. **Journal of colloid and interface science**, v. 353, n. 2, p. 467-475, Jan 15 2011.

KOLLMER, A. et al. On liquid-liquid mass transfer in two-liquid-phase fermentations. **Bioprocess Engineering**, v. 20, n. 5, p. 441-448, May 1999.

KRAFT, D. J. et al. Evolution of Equilibrium Pickering Emulsions-A Matter of Time Scales. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 38, p. 12257-12263, 2010.

MIDMORE, B. R. Effect of aqueous phase composition on the properties of a silica-stabilized W/O emulsion. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 213, n. 2, p. 352-359, May 15 1999.

MIGNEAULT, I. et al. Glutaraldehyde: behavior in aqueous solution, reaction with proteins, and application to enzyme crosslinking. **Biotechniques**, v. 37, n. 5, p. 790-+, Nov 2004.

MORTENSEN, P. M. et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels. **Applied Catalysis a-General**, v. 407, n. 1-2, p. 19, Nov 4 2011.

MUGELE, R. A.; EVANS, H. D. Droplet size distribution in sprays. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 43, n. 6, p. 1317-1324, 1951 1951

NAIK, S. D.; DORAISWAMV, L. K. Phase Transfer Catalysis: Chemistry and Engineering. **AIChE Journal**, v. 44, n. 3, p. 35, 1998.

OHTAKE, T. et al. Effects of viscosity on drop diameter of w/o emulsion dispersed in a stirred tank. **Journal of Chemical Engineering of Japan**, v. 20, n. 5, p. 443-447, Oct 1987.

ORFAO, J. J. M.; ANTUNES, F. J. A.; FIGUEIREDO, J. L. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials - three independent reactions model. **Fuel**, v. 78, n. 3, p. 349-358, Feb 1999.

PICKERING, S. U. Emulsions. **Journal of the Chemical Society**, v. 91, p. 2001-2021, 1907 1907.

Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020. MINISTROS, C. D. Madrid: IDAE (Instituto para la Diversificación y el Ahorro de la Energía) 2011.

RESASCO, D. E. et al. A scalable process for production of single-walled carbon nanotubes (SWNTs) by catalytic disproportionation of CO on a solid catalyst. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 4, p. 5, 2002.

RUIZ, M. P. et al. Nanostructured Carbon-Metal Oxide Hybrids as Amphiphilic Emulsion Catalysts. **Chemsuschem**, v. 4, n. 7, p. 964-974, 2011.

SANDILYA, D. K.; KANNAN, A. Effect of ultrasound on the solubility limit of a sparingly soluble solid. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 17, n. 2, p. 427-434, Feb 2010.

SHARMA, R. K.; BAKHSHI, N. N. Catalytic upgrading of pyrolysis oil. **Energy & Fuels**, v. 7, n. 2, p. 306-314, Mar-Apr 1993.

SHEN, M.; RESASCO, D. E. Emulsions Stabilized by Carbon Nanotube-Silica Nanohybrids. **Langmuir**, v. 25, n. 18, p. 10843-10851, Sep 2009.

STARKS, C. M. Phase-Transfer Catalysis. I. Heterogeneous Reactions Involving Anion Transfer by Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts. **J. AM. CHEM. SOC.**, v. 93, p. 5, 1971.

WANG, C. Y. et al. Janus Particles Prepared by Pickering Emulsion Template. **Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese**, v. 31, n. 5, p. 864-866, 2010.

WANG, S.; HE, Y. J.; ZOU, Y. Study of Pickering emulsions stabilized by mixed particles of silica and calcite. **Particuology**, v. 8, n. 4, p. 390-393, 2010.

WINDHAB, E. J. et al. Emulsion processing – from single drop deformation to design of complex processes and products. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 13, 2005.

YANG, F. et al. Research Progress on Pickering Emulsions. **Progress in Chemistry**, v. 21, n. 7-8, p. 1418-1426, 2009.